PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR ADSORPTION VON ETHYLEN AN EISEN- UND NICKELFILMEN

von

KLAUS RUSCHHAUPT

aus

NÜRNBERG

Diss
Erlangen

PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR ADSORPTION VON ETHYLEN AN EISEN- UND NICKELFILMEN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

KLAUS RUSCHHAUPT

aus

NÜRNBERG

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16. April 1986

Vorsitzender der Promotionskommission:
Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter: Professor Dr. G. Wedler

Zweitberichterstatter: Professor Dr. H.-J. Freund

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1981 bis Februar 1986 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit, das große Interesse während der Durchführung und die ausführliche Diskussion der Ergebnisse. Bei der Interpretation der Meßergebnisse erwies sich der Rat von Herrn Prof. Dr. H.-J. Freund als besonders wertvoll. Für das Gelingen der Arbeit trug nicht zuletzt die schnelle und zuverlässige Arbeit der Institutswerkstätten unter der Leitung von Herrn Wallner und Herrn Bergfeld bei. Herrn Kahlerts Kenntnisse halfen oft bei der Bewältigung auftretender experimenteller Probleme im elektrischen Bereich. Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538110_0002

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

1.	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Photoelektronenspektroskopie (PES)	2
2.	Das Elektronenspektrometer	5
2.0	Allgemeiner Aufbau	9
2.1.1	Vakuumtechnische Beschreibung des Pumpstandes	9
2.1.2	Betrieb des Pumpstandes	10
2.1.2.1	Erzeugen und Kontrollieren der Vakua	10
2.1.2.2	Belüften des Pumpstandes und Rückkehr zum UHV	12
2.2	Die Helium-Lampe	13
2.3	Die Röntgenröhre	17
2.4	Der Manipulator	18
2.5.1	Das Analysatorsystem	20
2.5.2	Das Auflösungsvermögen des Spektrometers	23
2.5.3	Die Empfindlichkeit des Spektrometers in Abhängigkeit von den Einstellungen: Schlitzbreite S und Paßenergie	24
2.5.4	Die Empfindlichkeit des Spektrometers in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen bei konstanter Paßenergie (ΔE = const - Scan)	27
2.6	Die elektrische Beschaltung	27
2.7	Das Channeltron und die Channeltronbeschaltung	31
2.8	Die Datenerfassung	33

3.	Auswertung	38
3.1	Bestimmung der Fermikante als Nullpunkt der Bindungsenergieskala	38
3.2	Bearbeitung der XP-C1s-Spektren	39
4.	Probenpräparation	41
4.1	Allgemeines	41
4.2	Beschreibung der Aufdampfquelle	42
4.3	Der Probenträger	44
4.4	Das Filmaufdampfen	44
4.5	Gas und Gaszugabe	45
4.6	Charakterisierung der erhaltenen Filme	46
4.7	Kontamination der Filme	47
4.7.1	Fe-Filme	47
4.7.2	Ni-Filme	56
4.8	Zusammenfassung und Diskussion der Filmherstellung	59
5.	Die Messungen	62
5.1	Vorbemerkungen	62
5.1.1	Versuchsführung	62
5.1.2	Meßzeiten	62
5.1.3	Anmerkung zu den He-I-Spektren: "Geist"	62
5.1.4	Anmerkung zu den XP-Spektren des Kohlenstoffniveaus C1s	63
5.1.5	"Exposure" als Maß für die Belegung	63
5.1.6	Kondensation von Ethylen	67
5.2	Die Messungen bei 77 K	70
5.2.1	Zielsetzung der Messungen bei 77 K	70
5.2.2	Präsentation und erste Aussagen	70
5.2.3	UP-Spektren	81
5.2.4	Chemisorptionsmodelle	81

5.2.5	Zur Geometrie des adsorbierten Ethylens	86
5.2.6	Die "free molecular approximation"-Methode zur Bestimmung der Konformation des chemisorbierten Ethylens	86
5.2.7	XP-Spektren	93
5.3	Die Messungen bei höheren Temperaturen	94
5.3.0	Zielsetzung	94
5.3a	Literaturübersicht	95
5.3a.1	Anmerkungen	95
5.3a.2	Experimentelles I: Versuchsgänge	96
5.3a.3	Experimentelles II: Glasapparatur vs. Metallapparatur	96
5.3a.4	Experimentelles III: einzelne Methoden	100
5.3a.5	Diskussion I: Konzept des bindungs-brechenden Adsorptionsplatzes	105
5.3a.6	Diskussion II: adsorbierte Zerfallspezies	106
5.3a.7	Diskussion III: Reaktionswege	106
5.3a.8	IRS-Ergebnisse von M. Brenk	107
5.3b	Messungen	110
5.3b.1	Anmerkungen zur Interpretation des Zerfalls von Ethylen an Eisen- bzw. Nickelfilmen mittels UPS und XPS	110
5.3b.2	Die XP- und UP-Spektren	114
5.3b.2.1	Fe-Filme	114
5.3b.2.2	Ni-Filme	119
5.3b.3	Diskussion	124
6.	Zusammenfassung	133
7.	Ausblick	134
8.	Literaturverzeichnis	140
9.	Anhang	144

A B K Ü R Z U N G E N

ADQ	Aufdampfquelle
AES	Augerelektronenspektroskopie
ARUPS	Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
EDC	Energy Distribution Curve
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
FDS	Flash Desorption Spectroscopy
FK	Fermi-Kante
g.s.a.	geometrical surface area
HREELS	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
HWB	Halbwertsbreite
IRS	Isothermal Reaction Spectroscopy
LDS	Laser Desorption Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
MO	Molecular Orbital
NIS	Neutron Inelastic Scattering
PES	Photoelectron Spectroscopy
RFA	Retarding Field Analyser
TDS	Temperature Desorption Spectroscopy
TPRS	Temperature Programmed Reaction Spectroscopy
TSP	Titan-Sublimations-Pumpe
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
UV	Ultraviolet
V2A	Rostfreie Stahl-Sorte
XAES	X-Ray induced Auger Electron Spectroscopy
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

1. EINLEITUNG

1.1 Allgemeines

Die Adsorption von Gasen an Metalloberflächen ist ein Thema von großem wissenschaftlichem und auch volkswirtschaftlichem Interesse. Die Kenntnis der Adsorption von CO, CO_2 und H_2 an Metallen der VIII. Gruppe des Periodensystems ist wesentlich für das Verstehen der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer und Tropsch /S6/.

Moderne spektroskopische Methoden, z.B. UPS, XPS,AES,können nur im UHV durchgeführt werden. Die technischen Prozesse laufen aber bei viel höheren Drucken ab, typischerweise bei 1 bar bis 50 bar. Zudem ist bei UHV-Bedingungen noch nie die Synthese von Kohlenwasserstoffen (Ausnahme: Methan) beobachtet worden. So entstand der Gedanke, die Kohlenwasserstoffsynthese ausgehend von den Produkten zu untersuchen. Einfachste solche Produkte sind neben Methan die Gase Ethan und Ethylen.

M. Brenk /B3; B8/ untersuchte die Adsorption von Ethan und Ethylen an polykristallinen Eisen- und Nickel-Filmen bei den Temperaturen 77 K und 273 K. Er verwendete eine UHV-Glasapparatur, mit deren Hilfe er massenspektroskopische Messungen ausführte, sowie Messungen der Austrittspotentialänderung und der Widerstandsänderung der Filme beim Belegen. Für Ethan fand er molekulare Adsorption bei beiden Temperaturen. Ethylen dagegen wurde nur bei 77 K unzersetzt adsorbiert. Bei 273 K stellte Brenk Reaktion des Ethylens fest: Zerfall und (bei höheren Belegungen) Selbsthydrierung zu Ethan.

Um im Fall der Adsorption von Ethylen etwas über die absorbierten Spezies zu erfahren, wurde die Photoelektronenspektroskopie eingesetzt. Diese schon von M. Brenk begonnenen Untersuchungen wurden in dieser Arbeit fortgeführt.

1.2 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Grundlage der Photoelektronenspektroskopie ist der Photoeffekt, bei dem ein Lichtquant der Energie $h\nu$ absorbiert und ein Elektron mit kinetischer Energie $E_{kin} < h\nu$ vom Atom oder Molekül (bei Gasen) bzw. vom Festkörper emittiert wird.

Die Anwendung der Methode auf oberflächenspezifische Fragestellungen ergibt sich aus der Beobachtung, daß die emittierten Elektronen in ihrer Mehrzahl aus den oberflächennahsten Atomlagen der bestrahlten Probe stammen, auch wenn die anregende Strahlung viel tiefer in das Material eindringt. Experimentell läßt sich diese Beobachtung nachvollziehen, wenn man ein Substrat 1 mit einem anderen beschichtet (Gaszugabe bei Kondensationstemperatur; Bedampfen) und die Signalintensitäten des Substrats 1 gegen die Schichtdicke der Substanz 2 aufträgt. Sogenannte Austrittstiefenkurven sind in der Literatur veröffentlicht (Abb. 1.1 aus /R1/). Sie weichen für verschiedene Materialien relativ wenig voneinander ab (Faktor 2).

In der vorliegenden Arbeit wurden als ionisierende Strahlung die im VUV liegenden Linien 21,2 eV und 40,8 eV einer He-Gasentladungslampe und die charakteristische Röntgenlinie AlK_α (1486,6 eV) einer nicht monochromatisierten 15 kV-Röntgenquelle verwendet.

Die Linienbreite der He-Strahlung ist klein (einige meV, hauptsächlich Dopplerverbreiterung). Aufgrund der niedrigen Energie kann man nur das Valenzband bzw. Molekülorbitale adsorbierter Gase untersuchen. He I und He II wurden als sich ergänzende Methoden verstanden. Im Prinzip sollte man beidesmal dieselben Strukturen sehen, jedoch sind die Anregungsquerschnitte unterschiedlich. He I und II sind die oberflächenempfindlichsten Methoden. Nach Tompkins /T1/ stammen 50% des Spektrums von der obersten Atomlage.

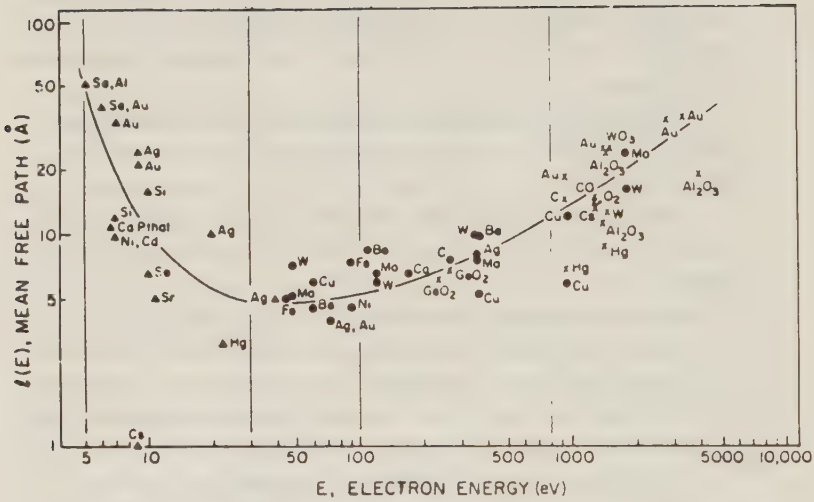
Mit AlK_α-Strahlung kann man tieferliegende Rumpfniveaus untersuchen. Das wurde hier speziell angewandt,

um das 1s-Signal des Kohlenstoffs aus dem absorbierten Ethylen während des Belegens bei 77 K und beim Aufheizen zu verfolgen. Es lassen sich semiquantitative Aussagen (Mengenabnahme-zunahme) machen. Zudem kann man Änderung von Lage und Form des C1s-Signals mit den unter denselben experimentellen Bedingungen aufgenommenen UP-Spektren korrelieren.

Eine weitere Anwendung der XP-Spektroskopie ist das Prüfen der Reinheit der aufgedampften Filme im Sinne von ESCA.

Untersuchungen des Valenzbandes mit Hilfe der AlK_α-Strahlung sind schwierig. Man steht vor folgenden Problemen:

1. Die nicht monochromatisierte AlK_α-Strahlung hat eine Halbwertsbreite von 0,9 eV. Zudem ist sie von Satelliten (ca. 8% der Hauptlinie) begleitet.
2. Im Vergleich mit He I und auch He II schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis, weil der Anregungsquerschnitt der AlK_α-Strahlung für schwach gebundene Elektronen klein ist.



Experimental values of electron inelastic mean free path lengths as a function of electron energy from UPS, XPS, and AES studies.

Abb.1.1: "Austrittstiefenkurve" (aus / R1/)

2. DAS ELEKTRONENSPEKTROMETER

Die Messungen wurden an einem Elektronenspektrometer der Firma Vacuum Generators, East Grinsted, Großbritannien, Baujahr 1974, ausgeführt. In der Grundkonzeption ist es dem von C.R. Brundle et al. /B1/ beschriebenen Gerät ESCA III der gleichen Firma ähnlich. J. Ertel /E1/ hat es in seiner Doktorarbeit beschrieben. Jedoch soll es im folgenden zum leichteren Verständnis der apparativen Grundlagen der Messungen vorgestellt werden. Außerdem sollen wichtige Details aufgezeigt und besprochen werden. Schließlich werden experimentelle Hinweise "aus der Praxis für die Praxis" gegeben.

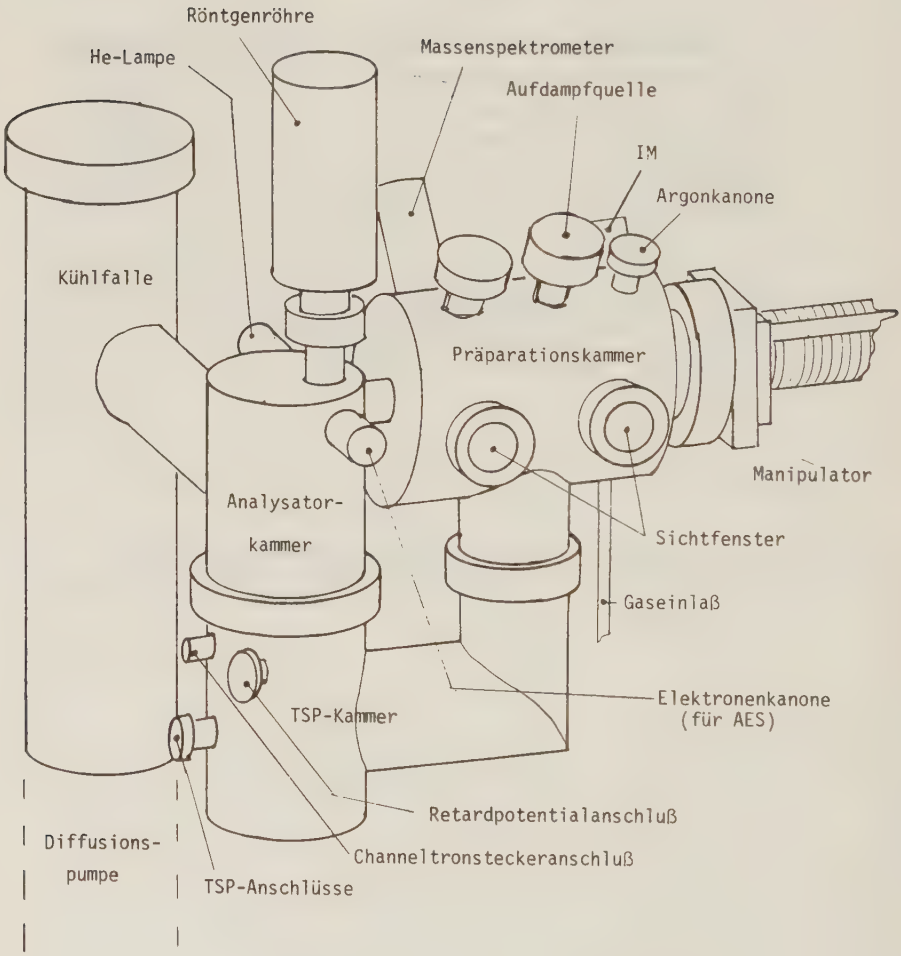


Abb.2.1: Außenansicht des Spektrometer-Ganzmetallpumpstands. Die Diffusionspumpe zur He-Lampe sowie die Getterpumpe zur Röntgenquelle sind verdeckt. Abmessungen: ca.0,7 x 1,0 x 0,8 (in m) .

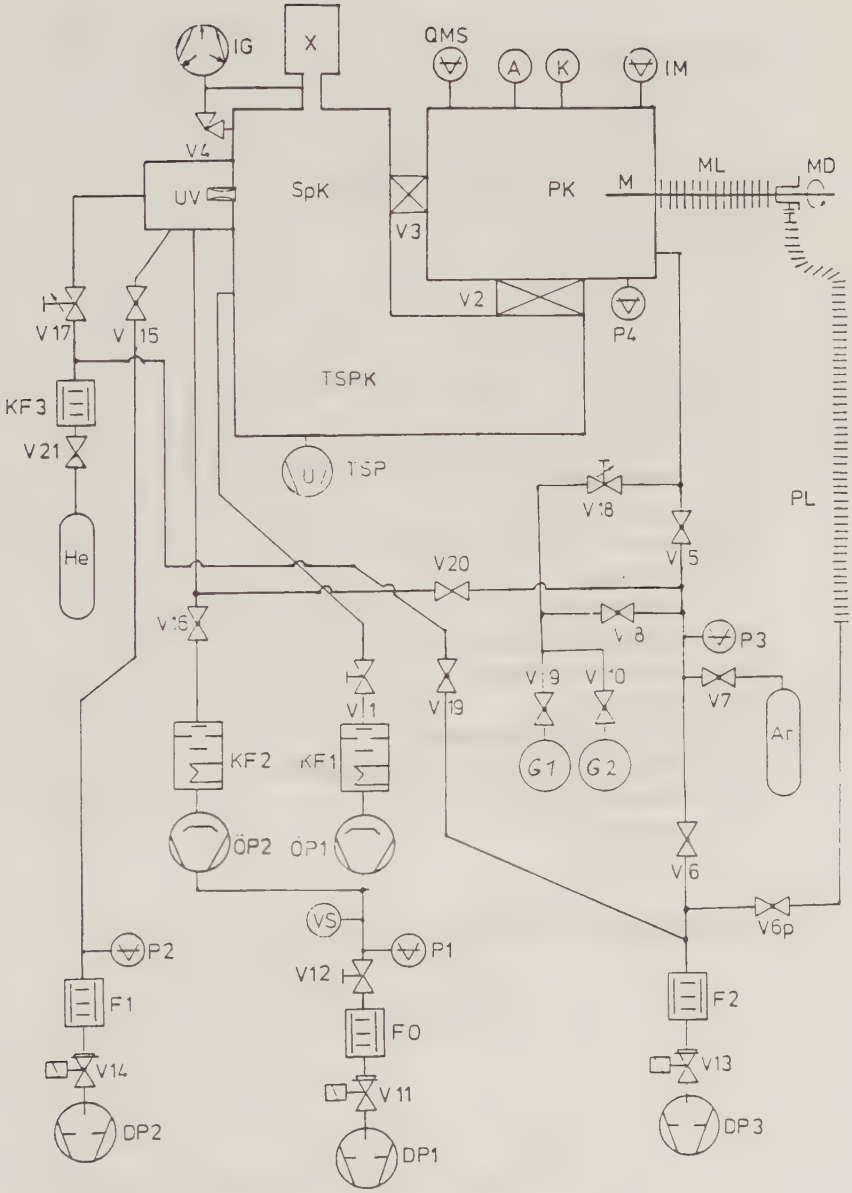


Abb. 2.2: Blockdiagramm des Pumpstands

Erläuterungen zu Abb.2.2

A	Aufdampfquelle
Ar	10 l-Stahlflasche, Argon
DP	Zweistufige Drehschieberpumpen: DP1 ED100 , DP2 ED330 , DP3 ED50
F1,F2	Sorptionsfallen
G1,G2	Gas-Glaskolben
IG	Ionengetterpumpe
IM	Ionisationsmanometer
K	Argonionenkanone
KF1-3	mit flüssigem Stickstoff einkühlbare Kryofallen
M	Manipulator
MD	differentiell gepumpte Manipulator-Drehdurchführung
ML	Manipulator-Lineardurchführung
ÖP	Öldiffusionspumpen: ÖP1 ED4 , ÖP2 ED2
P1-4	Pirani-Messköpfe, P4 ausheizbar
PK	Probenkammer
PL	flexible Pumpleitung
QMS	Quadropolmassenspektrometer
TSP	Titansublimationspumpe
TSPK	TSP-Kammer
UV	Helium-Gasentladungslampe
V1-20	Ventile ,V17 und V18 sind Dosierventile
VS	Vakuum-Schutzschalter
X	Röntgenröhre

(Techn.Angaben in /M1/ und /E1/.)

2.0 Allgemeiner Aufbau

Das Spektrometer besteht aus Metallpumpstand, Zuleitungen und externer Elektronik.

Wie aus Abb. 2.1 zu entnehmen ist, setzt sich der Pumpstand aus Analysatorkammer, Präparationskammer, Titansublimationspumpenkammer (TSP-Kammer) und Ultrahochvakuum-Pumplinie (UHV-Pumplinie) zusammen. Ein Manipulator erlaubt Translation des Probenträgers zwischen Präparations- und Analysatorkammer und Einjustieren in die Meßstellung.

In der Analysatorkammer befindet sich das in Kapitel 2.5 besprochene Analysatorsystem. Die Analysatorkammer trägt die Röntgenröhre, die Helium-Lampe und die Elektronenkanone. Diese Energiequellen sind so angeordnet, daß sich die von ihnen ausgesandten Strahlungen in der Meßposition kreuzen.

In der Präparationskammer werden die Filme hergestellt und mit Gas belegt. Hier sitzen das Ionisationsmanometer, das Quadrupolmassenspektrometer, die Sputterkanone, die Aufdampfquelle und der Gaseinlaß.

Die TSP-Kammer enthält die Titansublimationspumpe und trägt das Analysatorsystem.

Die UHV-Pumplinie schließt an die Analysatorkammer an. Ein Querrohr führt zu einer Flüssigstickstoff-Falle. Darunter -im nicht ausheizbaren Bereich- ist die Diffusionspumpe angebracht.

2.1.1 Vakuumtechnische Beschreibung des Pumpstandes

Die Abb. 2.2 ist das vakuumtechnische Blockdiagramm des Pumpstandes. Es läßt sich aufgliedern in:

UHV-Pumplinie
bestehend aus DP1, V11, FO, V12, P1, VS, ÖP1, KF1, V1 und TSP

Helium-Versorgungssystem für die He-Lampe
bestehend aus
a) Einlaß des He: He-Flasche, V21, KF3, V17

b) Erste Abpumpstufe: DP2, V14, F1, P2, V15
c) Zweite Abpumpstufe: V16, KF2, ÖP2 und von dort Anschluß an die UHV-Vorpumplinie (DP1 bis einschließlich VS)

Separate Getterpumpe für die Röntgenröhre
IG mit Ventil V4, welches Abtrennen vom UHV der Analysatorkammer ermöglicht

Gaszugaberechen
bestehend aus V9, V10, Gasdosierventil; evakuierbar entweder über V8 und V20 in die zweite Helium-Abpumpstufe oder über V8 und V6 in die Grobpumplinie (s.u.)

Präparationskammer
Sie ist mittels der Ventile V3 und V2 vom übrigen System "abhängbar" (V5 und V18 sind normalerweise geschlossen).

Grobpumplinie (engl. Roughing Line)
bestehend aus DP3, V13, F2. Sie liefert eine Möglichkeit, verschiedene Teile der Apparatur in den Bereich von 0,1 Pa (etwa 10^{-3} Torr) abzupumpen:
a) den He-Einlaß bis zum geschlossenen Ventil V17 über V19
b) den Gaszugaberechen über V6 und V8
c) die Präparationskammer über V6 und V5
d) die Drehschleuse des Manipulators

Vorrichtung zur Sputtergaszugabe und zum Belüften
bestehend im wesentlichen aus V7. Sputtergas aus der vor V7 angeflanschten Stahlflasche wird über V8 und V18 in die Präparationskammer gegeben. Zum Belüften nimmt man die Argongasflasche ab. Belüftet wird über V5.

2.1.2 Betrieb des Pumpstandes

2.1.2.1 Erzeugen und Kontrollieren der Vakua

Das von der zweistufigen Ölrotationspumpe DP1 erzeugte Vorvakuum erreicht Werte zwischen $5 \cdot 10^{-2}$ Pa ($4 \cdot 10^{-4}$ Torr) und 13 Pa (0,1 Torr). Der untere Wert

wurde beobachtet, als infolge kurzzeitigen Stromausfalls die Öldiffusionspumpe ÖP1 ausgeschaltet wurde. Die derzeit von M. Brenk eingebaute Wassersicherung (inzwischen wieder entfernt) verhinderte ein Wiedereinschalten. Einige Stunden lang lief nur die Rotationspumpe. Der Druck stieg dabei nicht über $5 \cdot 10^{-2}$ Pa. - Der obere Wert wurde nach einem Ölwechsel bei der Rotationspumpe festgestellt. Das neu eingefüllte Öl gast anfänglich. Laut Literatur /M1/ soll der Vorvakuumsdruck den Wert von 40 Pa (0,3 Torr) nicht überschreiten, damit das Pumpvermögen der Öldiffusionspumpe sich nicht drastisch verringert oder sogar zusammenbricht.

Undichte Rohrverbindungen (Vitonring) im Vorvakuumteil können Ursache eines erhöhten Drucks sein.

Das Vorvakuum wird mit Hilfe des Pirani-Manometers P1 gemessen. Der Meßbereich dieses Manometers liegt zwischen 0,13 Pa (0,001 Torr) und 65 Pa (0,5 Torr).

Bei der Öldiffusionspumpe ÖP1 handelt es sich um eine fraktionierende Öldiffusionspumpe, d.h. sie hat einen gewissen Selbstreinigungseffekt für niedrigsiedende Zersetzungsprodukte aus dem Diffusionspumpenöl.

Nach Ausheizen und Abkühlen der Apparatur sowie aller Glühdrähte (Filamente) erreicht die Anordnung DP1 bis ÖP1 einen Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ Pa ($1 \cdot 10^{-9}$ Torr), gemessen mit dem (einzigen) Ionisationsmanometer in der Präparationskammer bei einem Emissionsstrom von 10 mA.

Zwischen DP1 und ÖP1 befindet sich eine ausheizbare Sorptionsfalle (FO), die das Rückströmen von Öldämpfen aus DP1 in ÖP1 und weiter in die Apparatur verhindern soll. Meinen Beobachtungen nach muß aber die ÖP1 auch mithelfen, die Öldämpfe zurückzuhalten. Bei der oben erwähnten Gelegenheit zeigte sich, daß im $5 \cdot 10^{-2}$ Pa-Restgasmassenspektrum sehr viele Kohlenwasserstoffgruppen zu sehen waren. Während der Präparation reiner Oberflächen bietet die Flüssigstickstoff-Falle KF1 den besten Schutz gegen rückströmende Kohlenwasserstoffe. Eine Verbesserung des Vakuums wesentlich unter $1 \cdot 10^{-7}$ Pa ($1 \cdot 10^{-9}$ Torr) durch KF1 konnte nicht festgestellt werden. Das liegt

möglicherweise an der strömungstechnisch ungünstigen Lage des Ionisationsmanometers im Pumpstand. Vereinfacht gesagt: Der Druck ist bestimmt überall im Pumpstand besser als dort, wo das Ionisationsmanometer sitzt.

Will man in den 10^{-8} Pa-Bereich (10^{-10} Torr) kommen, so braucht man die Titansublimationspumpe (TSP). Bei einem Strom von 37 A bis 40 A durch U-förmige Titandrahtbügel (Durchmesser = 1,8 mm, Länge des Halbbügels = 65 mm) sublimiert Titan und schlägt sich an der Wand der TSP-Kammer nieder. Dieser gebildete Ti-Film adsorbiert sehr stark, er "gettert", und zwar vor allem sogenannte reaktive Gase wie H_2, CO und CO_2, die bekanntermaßen die Hauptmenge des Restgases in ausgeheizten Metallapparaturen bilden.

Es hat sich bewährt, statt der vorgesehenen drei Bügel nur zwei in den Halter einzusetzen. Beim Erhitzen der Bügel rekristallisiert das Titan und dabei verbiegen sich die Bügel und kontaktieren untereinander. Der Strom fließt nicht mehr durch die volle Länge des Bügels, erhitzt ihn nicht ausreichend, die Sublimation findet nicht statt, die erwartete Pumpwirkung bleibt aus. An den Anzeigeinstrumenten sieht man lediglich, daß ein ausreichender Heizstrom fließt, der Druck jedoch sinkt nicht ab. Man vermutet ein Leck. Lecks im unteren 10^{-7} Pa-Bereich (unterer 10^{-9} Torr-Bereich) sind schwer zu finden.

Die Titansublimationspumpe wirkt m.E. nur, wenn der Restgasdruck schon im 10^{-7} Pa-Bereich liegt, ansonsten ist sie (in diesem Pumpstand) überlastet.

2.1.2.2 Belüften des Pumpstandes und Rückkehr zum UHV

Zum Aus- und Einbau der Aufdampfquelle genügt es, V2 und V3 zu schließen, also die Präparationskammer "abzuhängen" und über V7, V5 mit Luft oder Stickstoff zu belüften. Selbstverständlich muß vorher die Argongasflasche abgenommen und stattdessen eine Stickstofflasche angeflanscht werden. Bei der vorliegenden Arbeit wurde

jedoch stets mit Luft belüftet, weil das Belüften mit Stickstoff aus der Flasche oder mit verdampfendem Stickstoff aus Flüssigstickstoff keine erkennbaren Vorteile brachte, insbesondere, was den Wassergehalt des Restgases nach Einbau der Aufdampfquelle und Evakuieren betrifft. Es war immer nötig, den Pumpstand wieder auszuheizen (16 h bei 170° C), um den Druck unter $5 \cdot 10^{-6}$ Pa (ca. $4 \cdot 10^{-8}$ Torr) zu erniedrigen. Hauptanteil des Restgases vor dem Ausheizen ist Wasser (H_2O, Masse 18 im Restgasmassenspektrum). Die belüftete Präparationskammer wurde über V5 und V6 in die Grobpumplinie evakuiert, sodann V5 geschlossen und durch Öffnen von V3 und V2 die Verbindung zur UHV-Pumplinie wieder hergestellt.

Für den Fall, daß der gesamte Pumpstand belüftet wird, müssen die Öldiffusionspumpen ca. 15 min vorher ausgeschaltet werden, damit sie abkühlen können.

Selbstverständlich dürfen keine Glühdrähte brennen, wenn belüftet wird, weil sie mit O_2 und auch N_2 reagieren und verbrennen. Es besteht auch die Gefahr, daß man beim Evakuieren das Ionisationsmanometer zu früh einschaltet. Ein Restgasdruck im 10 Pa-Bereich (0,1 Torr-Bereich) kann ausreichen, den Glühdraht in einigen Sekunden zu zerstören.

2.2 Die Helium-Lampe

Durch elektrische Entladung des durch Elektronenstoß im beschleunigenden elektrischen Feld angeregten Heliumgases entstehen die UV-Linien 21,2 eV (He I) und 40,8 eV (He II) sowie eine schwache Linie bei 48,4 eV (He III) neben weiteren niederenergetischen.

Das Intensitätsverhältnis I (He II) / I (He I) hangt vom Betriebsdruck der Helium-Gasentladung ab. Aus der Intensität (Höhe) des 3d-Bandes (Valenzband) in den He I-Spektren und He II-Spektren sauberer Eisenfilme sowie den Einstelldaten (Paßenergie + Empfindlichkeit; Zählratenbereich) läßt sich ein Verhältnis von 1 : 30 bei

dem Druck 2,9 Pa (0,022 Torr) -gemessen an der Meßstelle P2- angeben. Es sind nicht berücksichtigt: die Transmissionscharakteristik des Analysators (siehe Kap. 2.5) sowie die unterschiedlichen energieabhängigen Anregungsquerschnitte für das Fe-3d-Band. Die Austrittstiefe ist in beiden Fällen etwa gleich. Jedoch ist das Verhältnis von 1 : 30 die praxisrelevante Größe.

Die Intensitätsabhängigkeit der He-II-Strahlung vom Heliumdruck an der Meßstelle P2 zeigt Abb. 2.3.

Erniedrigt man den Heliumdruck von 13 Pa (0,1 Torr) bis zu dem Wert von 2 Pa (0,16 Torr), so nimmt der Anteil der He-II-Strahlung zu, derjenige der He-I-Strahlung ab. Gleichzeitig ändert sich die Farbe des von außen sichtbaren Quarzrohres von gelborange zu einem schwachen weißgrünlich fluktuierenden Leuchten. Jedoch übertrifft bei einem Druck von 2,9 Pa (0,022 Torr) die Intensität der He-I-Linie diejenige der He-II-Linie noch um ein Vielfaches (s.o.). Es ist möglich, hintereinander He-I- und He-II-Spektren aufzunehmen, ohne etwas an der Lampe zu ändern (natürlich müssen die Spektrometereinstellungen gewechselt werden).

Die bei niedrigem Heliumdruck aufgenommenen He-I-Spektren zeigen ein stärkeres Rauschen als das beim üblicherweise verwendeten He-I-Druck von 6,5 Pa (0,05 Torr) der Fall ist.

Die Helium-Entladung zündet bei $p > 40$ Pa (0,25 Torr), aber nicht bei beliebig hohen Drucken. Der obere Grenzdruck liegt außerhalb des Meßbereichs des Pirani-Manometers P2. Zum Zünden ist eine Zündspannung von 5 kV notwendig. Diese (der eigentlichen Betriebsspannung überlagerte) Spannung wird von einer Kondensator-Dioden-Kaskade geliefert. Es hat sich mehrfach ergeben, daß defekte Kondensatoren die Ursache für ein Nicht-Zünden der Entladung waren. Die Zündspannung kann nur mit einem speziellen, hochspannungsfesten Instrument nachgemessen werden (Elektroniker fragen).

Schon kleine Mengen fremder Gase beeinflussen die Helium-Entladung. Zuvor kommt es meist zum Zünden oder

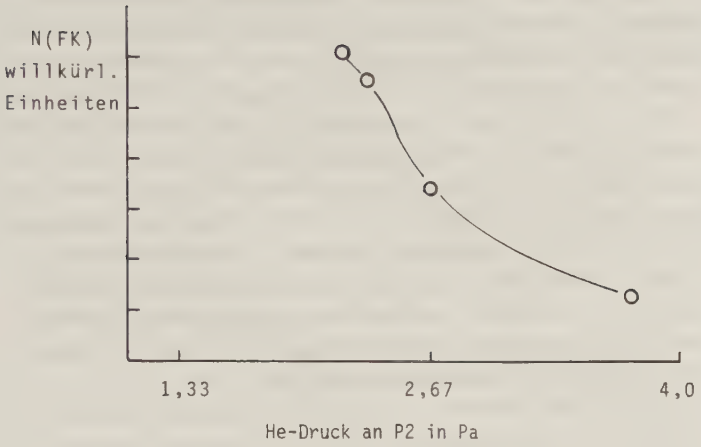


Abb.2.3: Intensitätsabhängigkeit der He-II-Strahlung vom He-Druck

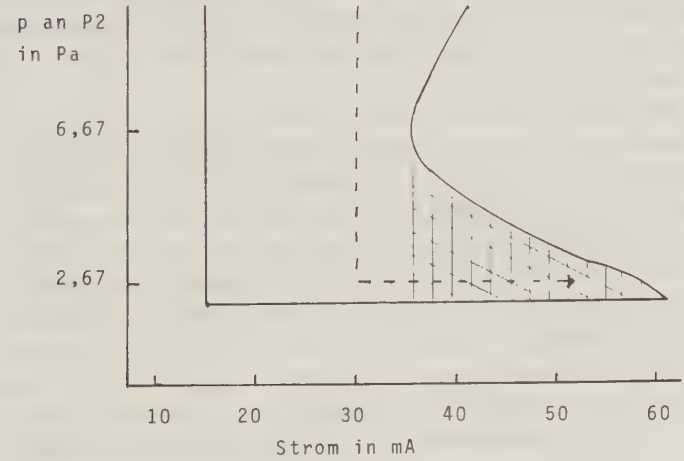


Abb.2.4: Brenndiagramm der He-Lampe

zum Überschlag, also kurzen Entladungen, sichtbar am He-Spannungsversorgungsgerät (Zeigerzucken). Jedoch erlischt die Entladung bei höheren Drucken als dem eigentlichen Betriebsdruck (2 Pa bis 13 Pa; d.h. 0,015 Torr bis 0,1 Torr), oder es entstehen für das fremde Gas charakteristische Linien im UV mit Energien kleiner als 10 eV. Die Färbung des Quarzrohres entspricht nicht dem gewohnten Bild, so wurde z.B. einmal kirschrot beobachtet, vermutlich durch Luft als Fremdgas. Die Heliumlinien treten nur schwach in Erscheinung. Man bekommt völlig ungewohnte Spektren. Schließlich bedeuten diese Verunreinigungen auch eine Kontamination der Filme und somit Verfälschung der experimentellen Resultate.

Fremde Gase können einerseits in geringen Mengen in der Helium-Flasche selbst sein. Man versucht, sie in der Kühlfalle auszufrieren. Das Eindringen von Luft in das Helium-Einlaßsystem ist ein weiteres Problem, da es in diesem Bereich eine ganze Reihe von Flanschen und Ventilen gibt. Als wirksame Maßnahme hat sich erwiesen, das Helium im Einlaßsystem bis vor Ventil V17 unter einem leichten Überdruck gegen den Luftdruck zu halten, ca. 0,2 bar.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß es im Einlaßsystem zwei neuralgische Punkte gibt, einmal einen Gummistopfen an der Kühlfalle als Sicherung gegen Überdruck und einen Flansch zwischen V17 und der Lampe selbst. Das Gummi wird mit der Zeit brüchig und undicht. Ohne den He-Überdruck würde hier Luft eintreten. Der Flansch war durch Vibrationen des Heliumlampen-Kühlventilators undicht geworden.

Die Helium-Lampe als He II-Lampe ist kein Gerät, das man einfach einschaltet. Es sind ca. 1 - 2 h nötig, um sie auf He II-Betriebsbedingungen zu bringen. Dazu läßt man sie erst einmal 15 min ungekühlt (ohne Ventilator) bei einem Heliumdruck von 30 Pa (0,25 Torr) laufen, damit sich angesammelte Verunreinigungen wegbrennen. Sodann schaltet man den Ventilator ein, reduziert den Druck auf 13 Pa (0,1 Torr) und läßt die Lampe eine weitere

Stunde laufen. Danach ist sie stabil genug, um den Versuch wagen zu können, den Heliumdruck auf 2,5 Pa (0,02 Torr) zu reduzieren. Bei 2 Pa (0,016 Torr) erlischt die Entladung. Zum Zünden muß man wieder auf 30 Pa (0,25 Torr) gehen.

Die Intensität der UV-Strahlung hängt vom Entladungsstrom ab. Dieser wird am Spannungsversorgungsgerät eingestellt. Das Gerät funktioniert so, daß es die Spannung zur Verfügung stellt, um den eingestellten Entladungsstrom zu erreichen bzw. zu halten (begrenzen).

Trägt man in einem Diagramm, dessen x-Achse den Entladungsstrom und dessen y-Achse den an P2 gemessenen Heliumdruck bezeichnen, das Gebiet auf, bei dem die Helium-Lampe brennt, so erhält man Abb. 2.4. Der schraffierte Bereich zeigt, daß bei niedrigen Drucken der Entladungsstrom erhöht werden kann. Das ist wichtig für den Betrieb als He II-Lampe. Außerdem sieht man, daß man möglichst der gestrichelt eingezeichneten Kurve folgen sollte, um erstens überhaupt in den He II-Bereich zu kommen und um zweitens eine optimale He II-Ausbeute zu erhalten.

2.3 Die Röntgenröhre

Die Röntgenröhre ist in /B1, E1/ beschrieben worden. Sie besitzt eine Zwillingsanode Mg - Al, so daß die charakteristischen Strahlungen MgK_α und AlK_α erzeugt werden. Laut Literaturangaben /S1/ sind etwa 90% der erzeugten Strahlung in den charakteristischen Linien enthalten; der Rest ist sogenannte weiße Röntgenstrahlung. Die Strahlung tritt durch ein rundes, ca. 5 mm breites und 2 µm dickes Aluminiumfenster, wodurch einerseits eine teilweise Absorption der weißen Strahlung oberhalb 1 kV (Al-Absorptionskante) erreicht wird, andererseits Elektronen aus der Röntgenröhre zurückgehalten werden.

Die Betriebsdaten der Röntgenröhre lagen bei 15 kV und 20 mA oder 10 mA für Erzeugen der AlK_α Strahlung. Höhere Ströme werden nicht verwendet, da dann die Getter-

pumpe IG den Druck in der Röhre nicht mehr unter $7 \cdot 10^{-5}$ Pa ($5 \cdot 10^{-7}$ Torr) halten konnte, es zum Überschlag und Ausschalten per Sicherung kam. Die Mg-Strahlung blieb unbenutzt.

Die Getterpumpe IG soll so selten wie möglich ausgeschaltet sein. Sie soll auch während des Ausheizens des Pumpstandes laufen und auch, wenn die Röntgenröhre nicht gebraucht wird.

Die Röntgenstrahlung wird nicht monochromatisiert. Neben den intensitätsstarken Hauptlinien $AlK_{\alpha 1,2}$ und $MgK_{\alpha 1,2}$ sind schwächere (bei $AlK_{\alpha 3,4}$ etwa 8% der $AlK_{\alpha 1,2}$ Linie) und um einige eV energiereichere Nebenlinien enthalten. Näheres dazu findet man z.B. in /S1; B2/.

Die Literaturangaben /B2/ für die natürlichen unmonochromatisierten Linien $AlK_{\alpha 1,2}$ und $MgK_{\alpha 1,2}$ sind:

$AlK_{\alpha 1,2}$: $h\nu$ = 1486,6 eV ; HWB = 0,85 eV

$MgK_{\alpha 1,2}$: $h\nu$ = 1253,6 eV ; HWB = 0,7 eV

(HWB = Halbwertsbreite)

2.4 Der Manipulator

Abb. 2.5 zeigt den Manipulator. Er besteht im wesentlichen aus einem 105 cm langen, isoliert aufgehängten V2A-Rohr, in dessen Innerem eine elektrische Heizung, ein Cromel-Alumel-Mantelthermoelement und eine Kühlleitung untergebracht sind. Am Ende des Rohrs wird der Film-Träger angeschraubt. Eine Drehung um die eigene Achse und damit das Ausrichten der Probe auf die verschiedenen Energiequellen ist mit Hilfe einer doppelt gedichteten und separat gepumpten Drehdurchführung möglich. Die Translation zwischen Präparations- und Analysatorkammer geschieht mittels einer Translationsvorrichtung, welche ihrerseits auf einem Doppelschlitten aufsitzt. Dieser erlaubt Positionieren in der Ebene senkrecht zur Manipulatorebene.

Bei geschlossenem Ventil V6p wird die Drehdurchführung

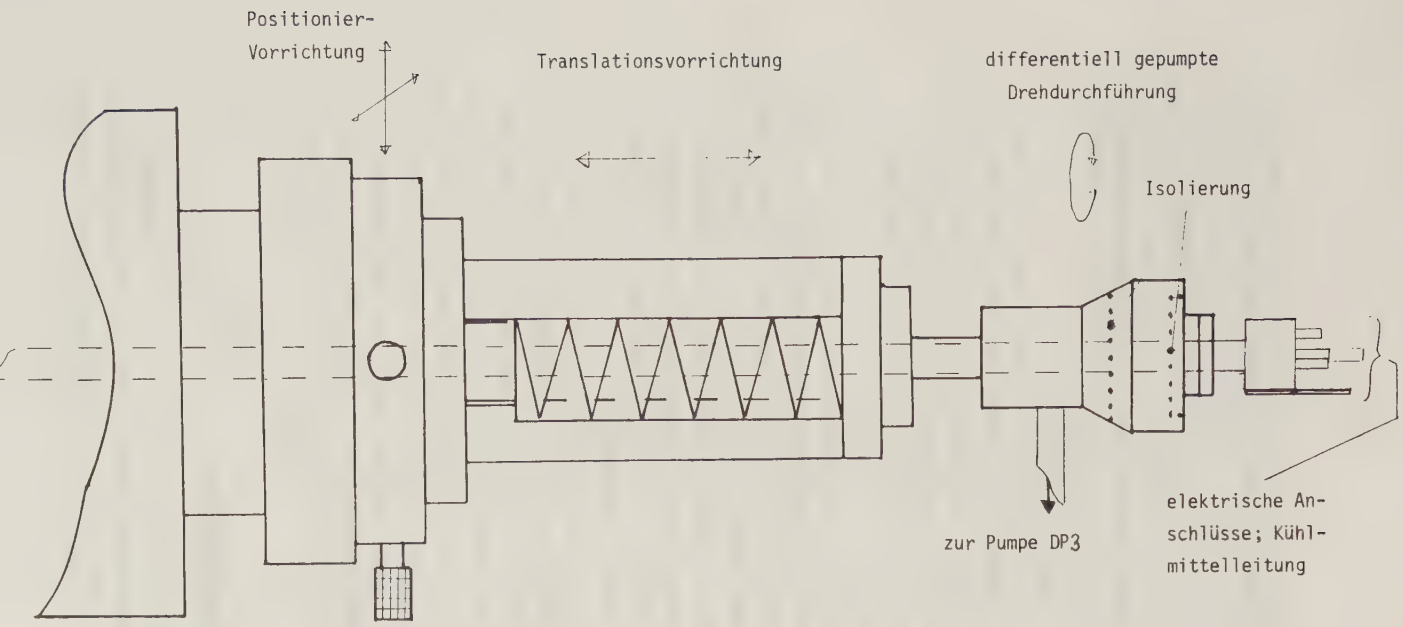


Abb.2.5: Manipulator (schematisch)

nicht gepumpt. Da die Teflondichtung doch etwas Gas durchläßt, sammelt sich im Raum zwischen Teflondichtung und Vitonringdichtung Luft an. Das ist der Grund dafür, daß bei der XP-Spektroskopie die Retardspannung ab ca. 800 Volt zusammenbricht (Überschlag); daß der Enddruck nach Ausheizen bei $5 \cdot 10^{-7}$ Pa ($4 \cdot 10^{-9}$ Torr) stehenbleibt; daß beim Drehen Luft ins UHV kommt (Druckstöße an IM-Anzeige).

Wenn die Probe mit Flüssigstickstoff auf 77 K abgekühlt wird, verspröden die Dichtungen, weil das Manipulatorrohr kalt wird. Ein Drehen führt dann stets zu Lufteinbrüchen ins UHV (Druckstöße bis $1 \cdot 10^{-5}$ Pa ($1 \cdot 10^{-7}$ Torr)). Man muß die Drehdurchführung mit einem Fön anwärmen, bevor man dreht.

Beim Abkühlen von Zimmertemperatur auf 77 K bzw. beim Aufwärmen ändert der Manipulatorstab seine Länge um ca. 2 mm. Dadurch kann es zu unterschiedlichen Intensitäten zwischen Spektren kommen, welche bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden (weil sich die Position der Probe verschoben hat), sofern man nicht die Stellung der Probe nachregelt. Ein genaues Nachregeln (Prüfung der Lage der Probe im Brückenstück mit Hilfe eines Ohmmeters) ist in der Zeit zwischen der Aufnahme von zwei Spektren prinzipiell möglich, jedoch zeitaufwendig, und es erhöht die Gefahr eines falschen Handgriffs. Da beobachtet wurde, daß dieser Intensitätseffekt bei UPS nicht so ausgeprägt war wie bei XPS und für die XP-C1s-Spektrenintensität die in Kap. 3 beschriebene Korrekturmethode verwendbar ist, wurde zum Nachregeln so vorgegangen: Nach Änderung der Temperatur um jeweils 100 Grad (bzw. 100 K) wurde der Manipulatorstab um 1 mm translatiert.

2.5.1 Das Analysatorsystem

Das Analysatorsytem befindet sich in der Analysatorkammer. Zur Abschirmung magnetischer Felder, insbesondere des Erdfelds, dient μ-Metall (eine hochpermeable geglühte

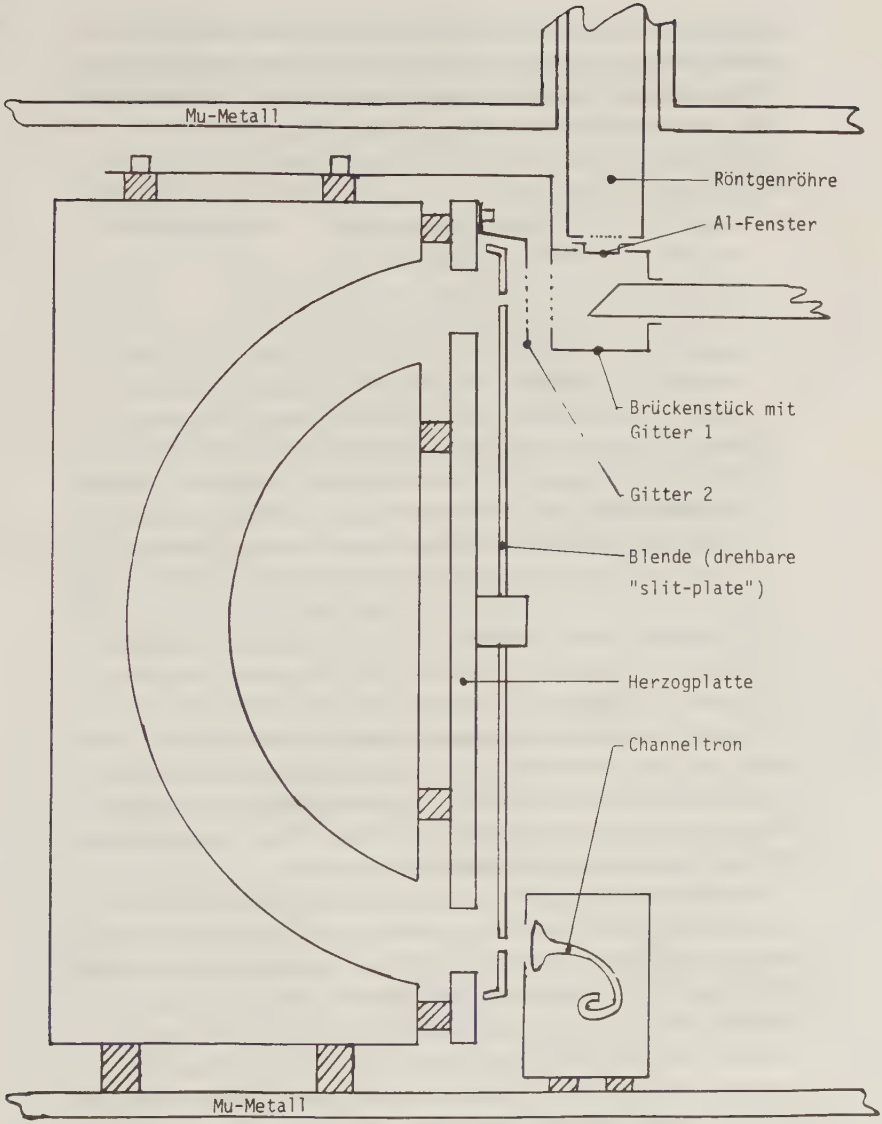


Abb. 2.6: Analysatorsystem

Ni-Fe-Legierung). Zu diesem Zweck sind die Analysatorkammer selbst (jedoch nicht die Flansche) sowie eine durchlöcherte Trennplatte zwischen Analysatorkammer und TSP-Kammer aus µ-Metall hergestellt.

Das Analysatorsystem setzt sich zusammen aus (siehe Abb. 2.6):

1. einem 180^{0}-Hemisphärenanalysator mit Eintritts- und Austrittsschlitz als Blenden
2. einer Retardierungsstrecke zwischen Gitter 1 und Gitter 2
3. einem sogenannten Brückenstück, welches die Probe umgibt. Sinn dieses Brückenstücks ist es, den elektrischen Einfluß der auf Erde liegenden Analysatorkammerwände (des Pumpstands) im Sinne eines Faradaykäfigs aufzuheben. Ein die Probe verlassendes Elektron befindet sich (in erster Näherung: Durchgriff) innerhalb des Brückenstücks im feldfreien Raum, bewegt sich aber frei in seiner ursprünglichen Emissionsrichtung.

   Gitter 2 und Brückenstück sind spätere Einbauten /E1/.
4. einem abgeschirmten Channeltron als Detektor.

Anhand zweier die Probe verlassender Photoelektronen kann man sich die Funktionsweise des Systems klarmachen.

Der Analysator sei auf eine Durchlaßenergie (= Paßenergie) von 100 eV eingestellt. Das erste Photoelektron besitze die kinetische Energie 500 eV.

Das Retardpotential durchläuft einen Scan von 0 eV bis 1000 eV, d.h. zwischen Gitter 2 und Gitter 1 liegt eine Spannung von 0 eV bis 1000 eV, die ein elektrisches Feld hervorruft, welches das Elektron abbremst. Bei der Retardspannung von 400 eV besitzt das Elektron nach Passieren des Gitters 2 noch eine kinetische Energie von 100 eV und kann daher den Hemisphärenanalysator passieren, ohne an dessen Wänden oder dem Ausgangsschlitz anzustoßen. Es trifft mit der Energie 100 eV auf den Eingang des Channeltrons.

Ein Photoelektron mit der kinetischen Energie 5 eV

muß zusätzlich um 95 eV beschleunigt werden, um genug Energie zu besitzen, um den Analysator zu passieren. Es würde also beim Scan von 0 eV bis 1000 eV (Retardpotential) überhaupt nicht in Erscheinung treten, wohl aber beim Scan von -95 eV bis +1000 eV. (Im Kap. 2.6 ist der Zusammenhang zwischen Spektrometeranzeige und Retardpotential besprochen.)

2.5.2 Das Auflösungsvermögen des Spektrometers

Das Auflösungsvermögen wird mit Hilfe der Größe ΔE, der "vollen Halbwertsbreite bei halber Signalhöhe", beschrieben. Abb. 2.7 verdeutlicht die Definition von ΔE.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen UP-Strahlung und der $AlK_{\alpha 1,2}$ Strahlung besteht in den Linienbreiten. Sie betragen für die Heliumlinien nur einige meV /B2/, für die $AlK_{\alpha 1,2}$ Linie dagegen 0,85 eV /B2/.

Bei der XP-Spektroskopie kommt auch noch eine weitere Linienverbreiterung hinzu, die ihre Ursache in der kurzen Lebensdauer des quantenmechanischen Zustands eines auf einer inneren Schale ionisierten Atoms hat /B2/. Dieser Effekt ist bei der Au-4f-Doppellinie klein /B2/.

Die Definitionen für ΔE und Linienbreite sind gleich. Aus der Theorie (für Gauss'sche Linienprofile) ist bekannt, daß sich verschiedene, voneinander unabhängige, Verbreiterungsmechanismen so auswirken, daß die Gesamtverbreiterung die Wurzel aus der Summe der Quadrate der Einzelverbreiterungen ist. Diese einfachste Näherung benutzen wir, um zu schreiben:

$$(2.1) \quad \Delta E = (\Delta E_{app.}^{\ 2} + HWB^2)^{\frac{1}{2}}$$

Hierbei ist ΔE_{app} die apparative Linienbreite, die man (hypothetischer Fall) beobachten würde, wenn von der gesamten Probenoberfläche nur monochromatische Photoelektronen

emittiert würden. Daß ΔE_{app} nicht Null ist, hat lediglich geometrische Gründe.

Abb. 2.8 zeigt den "Strahlengang", also die Elektronenbahn im Analysator. Nach /M1/ folgt ΔE_{app} in erster Näherung der Formel:

$$\frac{\Delta E_{app}}{E_p} = \frac{S}{2R} + \alpha^2(E_k) \qquad (2.2)$$

wobei

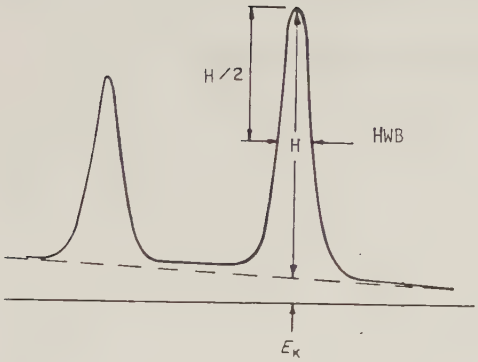
E_p = Paßenergie (5; 10; 20; 50; 100 eV)
S = Schlitzbreite (0,5; 1; 2; 4 mm)
R = mittlerer Radius der Hemisphären (100 mm)
$\alpha(E_k)$ = halber Akzeptanzwinkel für Elektronen in Radianeinheit. Es liegen keine Werte für α vor, das VG Handbuch setzt $\alpha = 0$.

Experimentelle Werte für ΔE wurden aus XP-Spektren einer Goldfolie und aus UP-Spektren reiner Fe-Filme erhalten. Das Spektrum der Doppellinie von Gold (Au 4f) gilt als Teststandard für XPS. Die Steigung des Fermikantenabfalls in UP-Spektren diente zur Bestimmung der ΔE-Werte für UPS.

Tabelle 2.1 enthält die ΔE-Werte für XPS, Tabelle 2.2 diejenigen für UPS.

2.5.3 Die Empfindlichkeit des Spektrometers in Abhängigkeit von den Einstellungen: Schlitzbreite S und Paßenergie

Wie in der Spektroskopie stets üblich, bezahlt man für das bessere Auflösungsvermögen mit einem Verlust an Intensität. In erster Näherung gilt: Die Intensität ist proportional dem Produkt aus Schlitzbreite und Paßenergie /M1/.



H = Signalhöhe
E_k = kinet.Energie
HWB = Halbwertsbreite

Abb.2.7: Definition von HWB (aus /B1/).

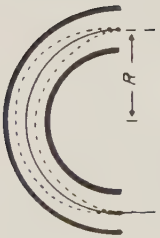


Abb.2.8: "Strahlengang" (aus /B1/).

Tabelle 2.1: Auflösungsvermögen bei XPS.

Au $4f_{\frac{7}{2}}$; AlK_{α} ; $E_{kin} \approx 1400eV$; Schlitzbreite 2mm

Paßenergie in eV	5	10	20	50	100
ΔE_{exp} in eV	-	-	1,2	1,5	2,0
ΔE in /M1/ angegeben	1,1	1,1	1,2	1,5	2,0

Tabelle 2.2: Auflösungsvermögen bei UPS.

Fe-3d-Band; He-I : $E_{kin} \approx 17eV$; He-II : $E_{kin} \approx 37eV$;
Schlitzbreite 2 mm

Paßenergie in eV	5	10	20	50	100
ΔE_{exp} in eV	0,15	-	0,3	0,5	1,0
verwendete Strahlung	He-I	-	He-II	He-II	He-II

2.5.4 Die Empfindlichkeit des Spektrometers in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen bei konstanter Paßenergie (ΔE = const - Scan)

Man beachte, daß die Empfindlichkeit des Spektrometers mit steigender kinetischer Energie der Photoelektronen geringer wird. In erster Näherung gilt: Die Intensität fällt mit E_{kin} proportional zu $1/E_{kin}$ ab /M1/. Das hat seinen Grund darin, daß aus elektronenoptischen Gründen bei Anwachsen des Retardpotentials immer weniger Photoelektronen auf den Channeltroneingang abgebildet werden.

Natürlich ist bei E_{kin} = 0 die Empfindlichkeit nicht unendlich groß. Bei niedrigen kinetischen Energien erreicht die Empfindlichkeit einen Endwert. M.E. ist dies erst bei kinetischen Energien unter 10 eV der Fall, wie aus einem Vergleich von He-I-Spektren (z.B. von Fe) zu sehen ist, die mit einem RFA (Retarding Field Analysator) im $\Delta E/E$ = const - Modus, bzw. wie in dieser Arbeit beschrieben, mit dem 180°-Hemisphärenanalysator im ΔE = const - Modus, aufgenommen worden sind.

2.6 Die elektrische Beschaltung

Abb. 2.9 zeigt die elektrische Beschaltung des Spektrometers. Bei der Anfertigung dieser Abbildung wurde besonderer Wert darauf gelegt, daß deutlich wird, wo Abschirmungen und Referenzpotentiale auf Erde gelegt sind.

Aus Sicherheitsgründen sind die Metallapparatur und die Gehäuse der elektrischen Geräte geerdet (Schutzerde).

Die Potentiale: Retardpotential, Hemisphärenpotentiale und Channeltronhochspannung beziehen sich ursprünglich nicht auf Erde, sondern auf je ein eigenes erdfreies Referenzpotential. Diese Referenzpotentiale sind jedoch alle irgendwo an Erde gelegt. M.E. geschah dies, um die Elektronik für differentielle Augerspektroskopie zu integrieren. Als Folge ergab sich die Notwendigkeit, das Brückenstück einzubauen, da die Probe an der Retardspannung

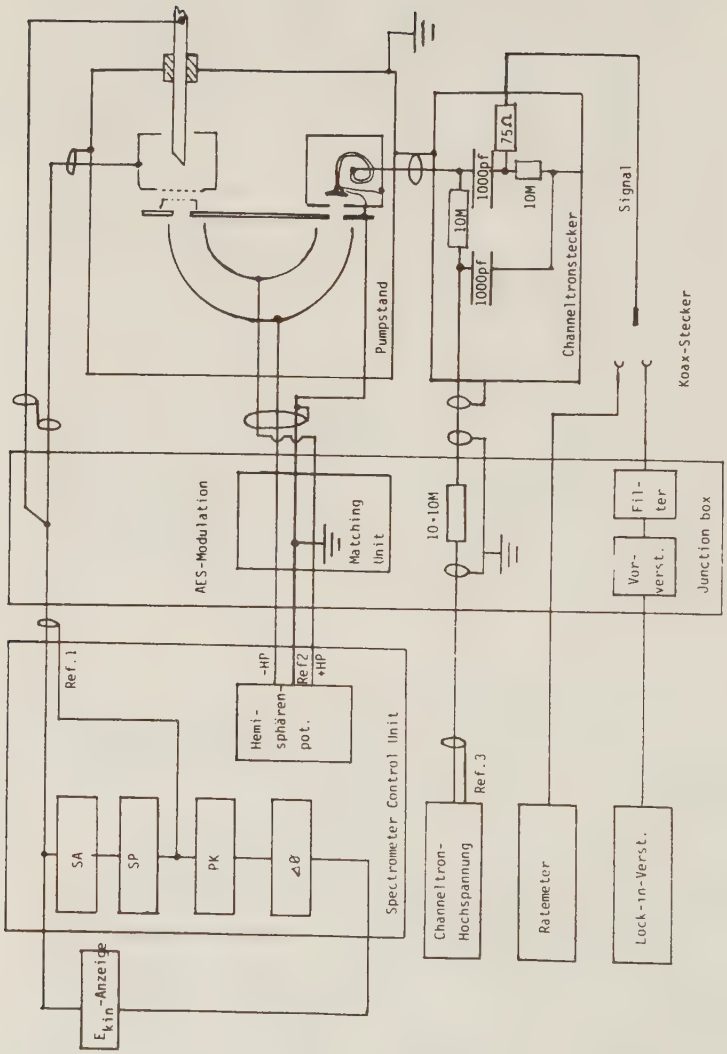


Abb.2.9: Elektrische Beschaltung

liegt statt an Erde wie das normalerweise bei ESCA der Fall ist.

Erläuterung des Beschaltungsdiagramms: Die Spektrometer-Kontrolleinheit erzeugt neben den Hemisphärenpotentialen vier Spannungen, deren Summe vom E_{kin}-Anzeigegerät gemessen und angezeigt wird. Es sind dies: Sockelspannung (SP) und Scanamplitude (SA) sowie die Hilfsspannungen Paßenergiekorrektur (PK) und ΔØ-Korrektur (ΔØ). Als tatsächliches Retardpotential zwischen Gitter 1 und Gitter 2 (an Erde) liegt lediglich SP + SA an. Dieses Retardpotential läßt sich auch an einem im Inneren der Kontrolleinheit angebrachten Stecker mit dem E_{kin}-Anzeigegerät messen. Dieses Gerät ist ein sehr genaues Voltmeter.

Das Spektrometer ist als einfach zu benutzendes ESCA-Gerät konzipiert. Um die Auswertung von ESCA-Spektren zu erleichtern, werden die Hilfsspannungen zum Retardpotential addiert. PK ist nötig, um zu berücksichtigen, daß ein Photoelektron eine kinetische Restenergie (die Paßenergie) behalten muß, um den Analysator zu passieren, also nicht auf Energie Null abgebremst werden darf. Wie erinnerlich (Kap. 2.5.1), wird ein 500 eV-Photoelektron bei der Paßenergie von 100 eV bei einem Retardpotential von 400 eV registriert.

Schließlich kommt noch die Hilfsspannung "ΔØ-Korrektur" dazu. Sie berücksichtigt das Auftreten von "Probenaustrittsarbeit" und "Spektrometereintrittsarbeit". Diese Begriffe sind in Briggs, Seite 133 /82/ besprochen, daher soll hier nicht darauf eingegangen werden. Es muß jedoch festgehalten werden, daß ein Resultat dieser Betrachtung die Tatsache ist, daß die Fermikante des Probenmetalls bei immer derselben kinetischen Energie gefunden wird, auch wenn sich die Probenaustrittsarbeit durch Adsorption ändert. Die Fermikante kann sich nur durch Änderung der Spektrometereintrittsarbeit (geschieht selten, hauptsächlich beim Arbeiten mit sehr reaktiven Gasen wie O_2,F_2, siehe /82/) auf der E_{kin}-Skala verschieben.

Stellt man die Hilfsspannung "ΔØ-Korrektur" so ein, daß die Fermikante bei der kinetischen Energie liegt,

die der anregenden Photoenergie entspricht (z.B. AlK_{α}: FK bei 1486,6 eV E_{kin}), so ergibt sich eine vereinfachte Auswertung, insbesondere Trennung der Augerpeaks von XP-Peaks, da man Tabellen benutzen kann, die auf die Fermikante bezogen sind (siehe z.B. /S1, App. 4/).

Beim Einstellen von $\Delta\Phi$ auf die Fermikante bedient man sich am besten nicht der Fermikante selbst, sondern eines charakteristischen Peaks wie z.B. Au $4f_{\frac{7}{2}}$, weil eine Peaklage wegen ihrer Symmetrie leichter festzulegen ist. $\Delta\Phi$ stellt man so ein, daß der Peak bei der tabellierten kinetischen Energie liegt.

Zum Einjustieren der Hilfsspannungen PK und $\Delta\Phi$ befolge man die Anweisungen im VG-Handbuch /M1/.

Das Bauteil "Hemisphärenpotentiale" liefert die zu dem Referenzpotential 2 symmetrischen Spannungen $\pm$HP, die die Paßenergien festlegen. Die Beziehung zwischen HP und der Paßenergie hängt von der Geometrie des Analysators ab, es ist also nicht HP gleich der Paßenergie. Näheres findet man im VG-Handbuch /M1/, wo auch die genauen Werte von HP für die verschiedenen Paßenergien angegeben sind. Beim Umschalten von einer Paßenergie auf eine andere wird sowohl HP geändert, als auch die Hilfskorrekturspannung PK. Letztere ist eine sogenannte "geschaltete Spannung" (engl. "switched potential"), welche nicht direkt an HP angeschlossen ist.

Der Hemisphärenpotential-Stecker belegt drei Leitungen: zwei für die Spannungen $\pm$HP und eine für das Referenzpotential 2. Diese, von einer Abschirmung umgebenen Leitungen, treffen in der Junction-Box auf das Bauteil "Matching Unit". Dort kann eine kleine Auger-Modulationsspannung auf die Hemisphärenpotentiale $\pm$HP zuaddiert werden (mittels Koppelkondensatoren), um die für die Lock-in-Technik nötige Paßenergiemodulation herzustellen. Bei der UP- und XP-Spektroskopie wird keine Modulationsspannung zugegeben (ihre Amplitude ist Null). In der "Matching Unit" liegt die Kabelabschirmung an Erde.

Nach Verlassen der "Matching Unit" gehen die Leitungen $\pm$HP auf die Hemisphären des Analysators. Die Leitung

Referenzpotential 2 geht auf Gitter 2, Blenden, Herzogplatte, Channeltroneingang und Channeltronabschirmung. Außerdem ist sie an die Kabelabschirmung gelegt, welche ihrerseits -wie besprochen- in der "Matching Unit" an Erde liegt. Damit ist auch die Analysatoranordnung geerdet.

Die Channeltronhochspannung zwischen Channeltroneingang und -ausgang wird mittels der Widerstände: 10 · 10 M + 10 M auf den Channeltronausgang gegeben. Das Referenzpotential 3, auf welches sich die Channeltronhochspannung bezieht, liegt in der Junction-Box an Erde. Auch der Channeltroneingang ist geerdet (Referenzpotential 2). Es besteht also eine indirekte Zusammenkopplung von Referenzpotential 3 und dem Channeltroneingang.

2.7 Das Channeltron und die Channeltronbeschaltung

Das Channeltron (B 419 BL/ 01; Valvo) ist der Detektor für die Photoelektronen. Bei Spannungen bis ca. 1,7 kV wirkt es als Verstärker (Verstärkungsfaktor 10^3 /M1/), bei Spannungen ab 2,5 kV als Multiplier (ein Photoelektron erzeugt eine Elektronenlawine von etwa 10^8 Elektronen /M1/). Dementsprechend wird es bei der differentiellen Augerspektroskopie, bei der ein hoher Elektronenpegel aufgrund der inelastisch gestreuten Elektronen aus der Elektronenkanone vorhanden ist, als verstärkendes Element (typisch 1,5 kV für ein neues Channeltron) eingesetzt. Aufgrund der Modulierung der Paßenergie (Matching Unit) fließt ein Wechselstrom mit Gleichstromkomponente. Der Wechselstromanteil wird über einen Koppelkondensator und einen Anpassungswiderstand (75 Ohm) abgenommen und gelangt über einen Filter und den Vorverstärker in den Auger-Lock-in-Verstärker.

Im Betrieb als Multiplier entstehen Stromstöße, die dem Pulszählsystem zugeführt werden. Die Pulse lassen sich auf einem Oszillographen sichtbar machen. Das ist auch eine einfache Prüfung für das Arbeiten des Channeltrons.

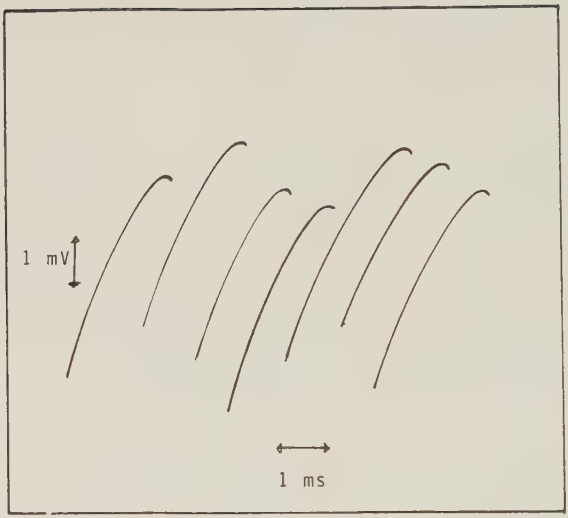


Abb.2.10: Channeltronpulse auf dem Oszilloskop. XPS, Channeltronhochspannung 2,2 kV. (Neues Channeltron). Abgriffspunkt an Koaxstecker hinter Channeltronstecker und vor Junction-Box-Eingang.

Das Pulszählsystem ist andernorts gut beschrieben /M1/. Es besteht im wesentlichen aus Eingangsverstärker und Auswerteelektronik mit Analogausgang (geht auf y-Achse des x-y-Schreibers und auf Zeigeranzeige). Mit einem Rechteckgenerator kann man das Pulszählsystem prüfen, indem man statt der Channeltronpulse Rechteckpulse auf den Eingangsverstärker gibt. Verwendet man Sinuswellen, so sieht man, daß aufgrund des Auswertesystems, welches die Auswerteelektronik verwendet, die Steigung und die Amplitude der Wellen die Zählrate beeinflussen.

Bei zu hohem Photoelektronenpegel erfüllt das Channeltron seine Multiplieraufgabe nicht mehr so gut, die Pulse werden kleiner. Scheinbar ist die Zählrate gesunken. Der Effekt ist im VG-Handbuch am Beispiel der mit XP spektroskopierten Linie Au 4f besprochen, er tritt auch bei der He-I Spektroskopie auf, wenn man größere Paßenergien benutzt.

Das Channeltron altert durch das Ausheizen und durch das Benutzen. Zum Ausheizen sei gesagt, daß einmaliges Ausheizen bei 450^{o} C die Multiplierleistung des Channeltrons auf ein Zehntel senkt. Als empfohlene obere Lagertemperatur für Channeltrons sind 70^{o} C angegeben.

2.8 Die Datenerfassung

Die verwendete Hardware-Konfiguration ist in Abb. 2.11 gezeigt. Das Computersystem besteht aus einem Rechner des Typs 8032 der Firma Commodore, sowie dazugehörigem doppeltem Diskettenlaufwerk und Drucker. An den User Port des Rechners ist ein mehrkanaliger Analog-Digital-Wandler (AD/ DA-Wandler, ANDI, Zahner electric, Kronach) angeschlossen, der auf zwei Kanälen a) den y-Wert, der vom Pulszählgerät bzw. dem Lock-in-Verstärker auf den x-y-Schreiber gegeben wird, und b) die an der Schreiberfeder des x-y-Schreibers anliegende Spannung an den Rechner weitergibt.

Der Scan wird vom Spektrometer aus gesteuert, nicht

vom Rechner. Solange der Schreiber "unten" ist, werden in konstanten Zeitabständen dt (Einheit von dt ist 1/ 60 sec) Meßpunkte aufgenommen. Die Zeitachse ersetzt die x-Achse. Abb. 2.12 zeigt das Programmschema in Form eines Flußdiagramms. Nach dem Maschinenprogramm zur Kommunikation des Rechners mit dem Analog-Digital-Wandler wird das Meßprogramm geladen. Nach dem Start mit "RUN" fragt das Programm nach dem Zeitabstand dt und dem Datum. Letzeres wird der Grundname für die Messungen, z.B. heißt die erste Messung April 14 1, die zweite April 14 2 usw.. Die Durchnumerierung erfolgt selbsttätig. Nach Eingabe von dt und Datum und dem Abschluß mit <Return> ist das Datenerfassungssystem bereit zur Messung. Das Spektrometer selbst wird so bedient, als ob keine Datenerfassungsanlage vorhanden sei.

Man legt ein Blatt Papier auf den x-y-Schreiber, notiert sich den Anfangswert der Scanenergie (E_{kin}-Skala) und startet den Scan mit dem Schalter "Start". Vorausgesetzt der x-y-Schreiber steht auf "Pen Remote", senkt sich die Schreibfeder, das Meßprogramm bemerkt die Anderung der Spannung und beginnt in zeitlichen Abständen dt den gerade anliegenden y-Wert zu registrieren (digital umzusetzen) und die Meßdaten im Hauptspeicher als Integer-Feld y% (I) zwischenzuspeichern. Ist der Scan beendet oder wird er abgebrochen, so geht die Schreiberfederspannung wieder auf ihren Ruhewert (die Feder hebt sich) und das Meßprogramm beendet die Aufnahme von Meßdaten. Unter dem Namen "Datum, laufende Nr." werden die gemessenen Werte als sequentielle Datei auf die Floppydisk ausgegeben (sicherheitshalber auf zwei Disks). Name des Spektrums, Zeitintervall dt und Anzahl der Meßpunkte werden ausgedruckt. Man notiert sich den Endwert der Scanenergie. So ist aus Scanendwert, Scananfangswert und Zahl der aufgenommenen Meßpunkte eine Rekonstruktion y (Scanenergie) aus dem Feld y% (I) möglich.

Nach Abspeichern des Feldes y% (I) auf die Floppydisk startet man das nächste Spektrum mit dem Start-Schalter am Spektrometer. Außer daß man nicht früher starten

darf,bis das Abspeichern beendet ist, braucht man auf das Meßprogramm keine Rücksicht zu nehmen.

Der Analog-Digital-Wandler verarbeitet Analogspannungen von -2048 bis +2048 mV und wandelt sie in ganze Zahlen (Integers) von -2048 bis 2048 um. Beim Einstellen der Meßbereiche am Pulszählgerät bzw. am Lock-in-Verstärker muß darauf geachtet werden, daß einerseits der Meßbereich des Wandlers nicht überschritten, andererseits nicht wesentlich unterschritten wird. Im ersten Fall würden zu große y-Werte gekappt, im zweiten Fall würde das 1 mV-Raster zu grob sein, feinere Details des Spektrums aufzulösen.

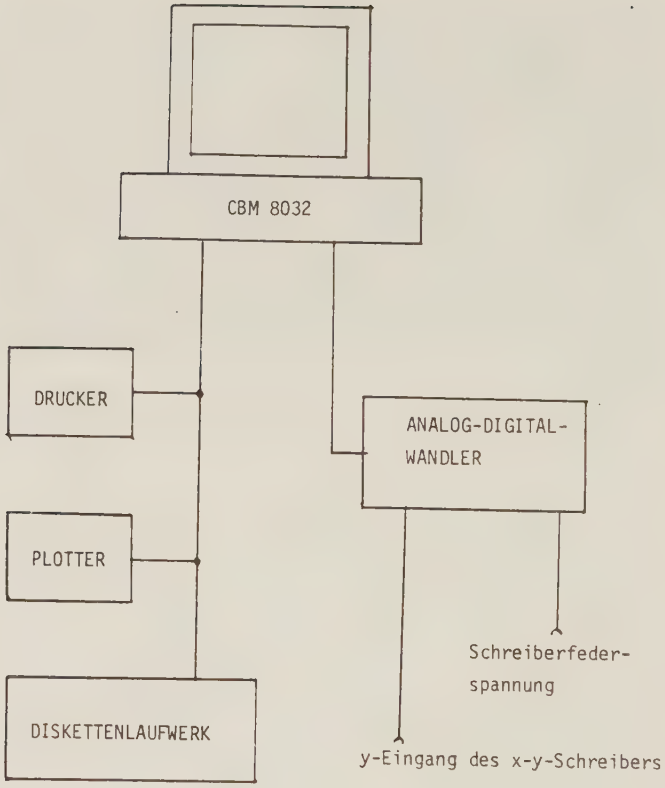


Abb.2.11: Hardwarekonfiguration

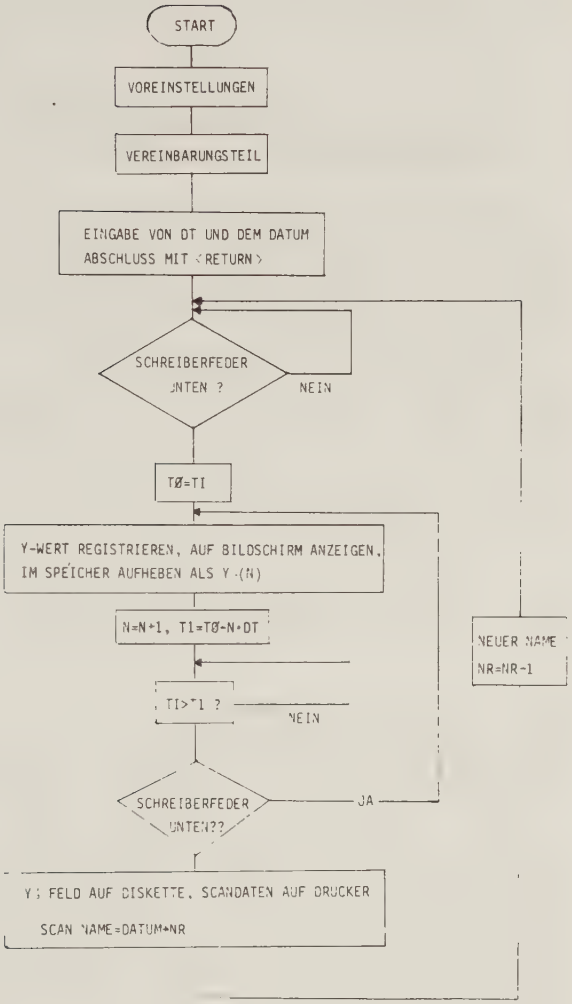


Abb. 2.12: Flußdiagramm des Basic-Datenaufnahmeprogramms

3. AUSWERTUNG

3.1 Bestimmung der Fermikante als Nullpunkt der Bindungsenergieskala

Die Fermikante für ein He-I-Spektrum eines frisch aufgedampften Fe-Films wurde als E_{kin}-Wert an der Stelle eines Fermikanten-Abfalls bestimmt, an der dieser Abfall die größte Steigung hat (Wendepunkt). Die He-I-Spektren sind alle mit der Paßenergie 5 eV aufgenommen, d.h. die Auflösung an der Fermikante beträgt bei Schlitzbreite 2 mm 0,15 eV. Da die He-Strahlung eine geringe Linienbreite besitzt, ist dies die genaueste Fermikanten-Bestimmungsmethode. Sie ist in /B2/ beschrieben. Für andere anregende Strahlung (He-II = 40,8 eV; AlK_{α} = 1486,6 eV) errechnet man die Lage der Fermikante auf der E_{kin}-Skala nach der Formel:

$$FK(h\nu) = FK(He\ I) + (h\nu - 21{,}2eV) \qquad (3.1)$$

Die so erhaltenen Werte müssen u.U. noch korrigiert werden. Sieht man sich die Beschaltung des Spektrometers an, so findet man, daß die E_{kin}-Anzeige die Summe von Retardpotential, $\Delta\Phi$-Spannung und Paßenergiekorrektur ist. Letztere ist eine mit der wirklichen Paßenergie nicht zusammenhängende Spannung; sie wird von Hand bei der Kalibrierung des Spektrometers an Trimmpotentiometern eingestellt. Bei fehlerhafter Einstellung, wie sie z.B. durch Kalibrieren der E_{kin}-Skala auf der AlK_{α}-Fermikante ohne Berücksichtigung des sich mit der Paßenergie ändernden Auflösungsvermögens entsteht, sind die bei verschiedenen Paßenergien aufgenommenen Spektren auf der E_{kin}-Skala gegeneinander verschoben. Diese Verschiebungen lassen sich durch Aufnahme eines charakteristischen Peaks, z.B. Fe $2p_{\frac{3}{2}}$, bei verschiedenen Paßenergien, leicht bestimmen.

Ein weiterer Punkt ist die Frage, wo bei

XP-Spektren die Fermikante liegt. Die AlK_α-Strahlung hat eine HWB von 0,9 eV. Nach der hier verwendeten obigen Formel findet man auch bei bester Auflösung noch vom Valenzband emittierte Elektronen mit höherer Energie als der errechneten Fermikante entspricht, und zwar deshalb, weil die AlK_α-Strahlung als monochromatische angesetzt wurde.

In der Literatur wird auch die Lage des Fe $2p_{\frac{3}{2}}$-Peaks als Bindungsenergienormal verwendet. Nach Bonzel /B5/ liegt der Peak bei einer Bindungsenergie von 707,4 eV BE^F. D.h. aus der Lage des Peaks wird die Lage der Fermikante errechnet.

Nach der in dieser Arbeit angewandten Methode zur Fermikantenbestimmung liegt der Fe $2p_{\frac{3}{2}}$-Peak bei der Bindungsenergie 706,8 eV BE^F.

3.2 Bearbeitung der XP-C1s-Spektren

Die stark verrauschten Spektren wurden nach der (nicht gewichteten) Smoothing-Formel /S1/

$$(3.2) \qquad y(x_0) = \frac{1}{2n-1} \sum_{-n}^{+n} y(x_i)$$

geglättet. Das Glättintervall betrug 0,7 eV bei einem Auflösungsvermögen von ≥ 1,5 eV.

Da die Intensität der Spektren stark von der Lage des Probenhalters im Brückenstück abhängt und es experimentell sehr schwierig ist, eine stets gleiche Lage während des Spektroskopierens einzuhalten (Temperatur-bedingte Längenänderung des Manipulatorstabs; Lageänderung durch Herausziehen und wieder Hineinfahren bei Gaszugabe), wurde zu einer rechnerischen Intensitätskorrektur gegriffen. Es wurde angenommen, daß der Untergrund inelastisch gestreuter Elektronen im Bereich rechts vom C1s-Peak (also zu höheren E_{kin} hin) durch die Belegung ($\theta < 2$) nicht wesentlich geändert wird. Ein 2 eV breiter Ausschnitt

(1205 - 1207 eV E_{kin}) wurde als Normierungsgröße verwendet, und die geglätteten Spektren wurden so intensitätskorrigiert, daß sich stets dieselbe Zahl für die Normierungsfläche ergab.

4. PROBENPRÄPARATION

4.1 Allgemeines

Es wurden Nickel bzw. Eisen auf einen gekühlten (77 K) Cu-Träger aufgedampft. Diese sauberen Oberflächen wurden mit Ethylen (C_2H_4) belegt, indem das Gas in die Probenkammer eingelassen wurde.

Da Eisen und Nickel mit Tiegelmaterialien (Pt, Wo) legieren, muß man diese Metalle sublimieren.

Aus Ni- bzw. Fe-Draht wurden Wendeln (Abmessungen siehe Abb. 4.1) gebogen. Diese Wendeln wurden in die Aufdampfquelle (s.u.) eingehängt und mit Gleichstromdurchfluß so weit erhitzt, daß der Schmelzpunkt nicht erreicht wurde, jedoch der Dampfdruck hoch genug war, daß Metall in genügender Menge absublimierte.

Als Draht wurde verwendet:

Ni : 0,5 mm Durchmesser, Reinheit MARZ,
Firma Spectra Physics

Fe : 0,5 mm Durchmesser, Reinheit MARZ,
Firma Materials Research Corporation

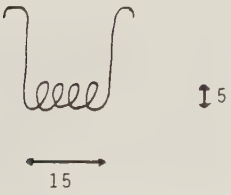


Abb.4.1: Drahtwendel. Maße in mm.

4.2 Beschreibung der Aufdampfquelle

Sinn und Zweck der Aufdampfquelle (abgekürzt ADQ) ist es einerseits, die Abdampfwendel nahe an den Filmträger zu bringen, andererseits, weitere in der Probenkammer befindliche Instrumente davor zu schützen, auch bedampft zu werden. Hierzu ist ein Schirm nötig, der gekühlt sein muß, damit er nicht während des Bedampfens aufgeheizt wird und Gas abgibt.

Wie aus Abb. 4.2 ersichtlich, besteht die ADQ aus einem V2A-Flanschstück mit fünf elektrischen Durchführungen, auf dem der doppelwandige Schirm mit zwei Rohren montiert ist. Durch die Rohre fließt das Kühlmittel zu bzw. ab. Eines der Rohre geht tiefer in den Schirm hinein, um für einen optimalen Kühlmitteldurchlauf zu sorgen . An den vier elektrischen Durchführungen sind teilverglaste Wolfram-Steher mit Klemmen aus V2A angebracht; je zwei sind durch angepunktete Platin-Ösen verbunden. Ein dickes Cu-Blech an der Schirmoberseite hält die Ösen am richtigen Ort, zugleich schützt es die Flanschunterseite mit den elektrischen Durchführungen vor dem Bedampftwerden. Da Kupfer gut thermisch leitet, ist das Blech genauso gekühlt wie der Schirm.

An der Flanschoberseite ist ein Schutzring angebracht, der die elektrischen Durchführungen (Keramik-Metall) vor Beschädigung beim Montieren der ADQ (Abrutschen mit dem Schraubenschlüssel) schützen soll.

Die Wärmeentwicklung während des Aufdampfens hängt von der Länge des zur Wendel gebogenen Drahtes ab. Bei den bei dieser Arbeit benutzten Drahtlängen entstanden ca. 30 Watt. Es zeigte sich, daß als Kühlmittel Leitungswasser nicht ausreichte. Darum wurde Flüssigstickstoff verwendet.

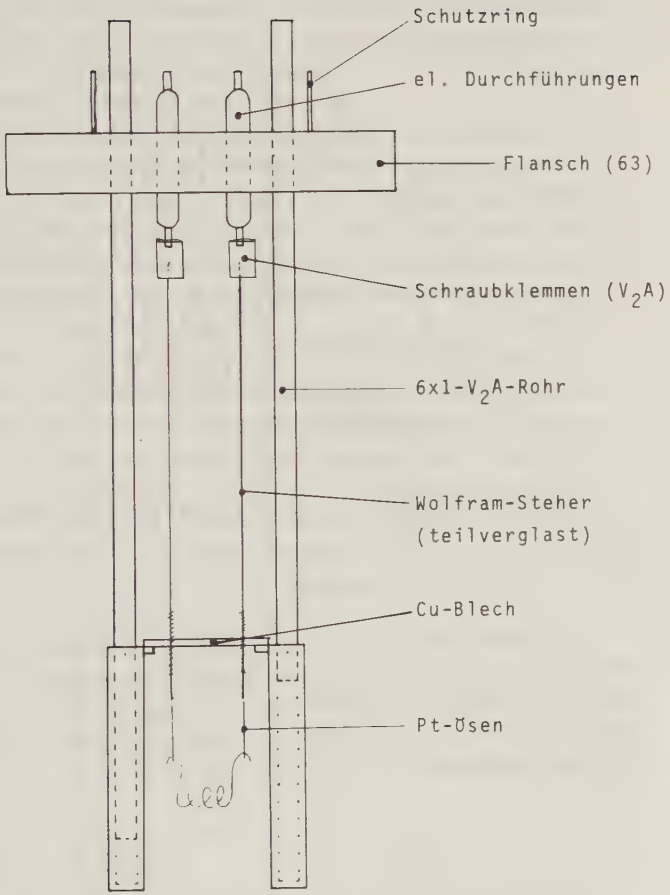


Abb.4.2: Aufdampfquelle. Gesamtlänge 250 mm.
Material: V_2A-Stahl.

4.3 Der Probenträger

Die Filme wurden auf einen Träger aus spektralreinem Kupfer (polykristallin) aufgedampft, wie schon in /B3/ beschrieben und hier in Abb. 4.3 gezeigt.

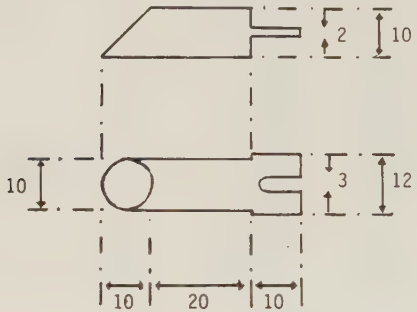


Abb.4.3: Träger aus polykristallinem Cu. Maße in mm.

Die abgeschrägte Fläche ist optisch plan poliert (mit Schaffell), d.h. die Oberflächenrauhigkeit kann als < 2 um angenommen werden (Faustformel aus der Optik: Oberflächen spiegeln, wenn ihre Rauhigkeit kleiner als die 3-fache Lichtwellenlänge ist /B1/).

4.4 Das Filmaufdampfen

Vor dem Einbauen wurde der untere Teil der Aufdampfquelle mitsamt der eingehängten Drahtwendel in ein Isopropanol-Bad (Reinheit p.a.) getaucht, um Fettfreiheit zu gewährleisten. Der Probenträger wurde nach Herausnehmen und Abpolieren der alten Filme genauso gereinigt, bevor

es wieder zum Einbau kam.

Nach dem Ausheizen und mit Hilfe der TSP erreicht man einen Basisdruck von $4 \cdot 10^{-8}$ Pa ($3 \cdot 10^{-10}$ Torr) in der Präparationskammer. Die Drahtwendel wird mit durchfließendem Gleichstrom ohmsch erhitzt. Beim anfänglichen Hochheizen gast das Metall, aus dem die Wendel besteht, und der Druck steigt bis in den Bereich von 10^{-4} Pa (ca. 10^{-6} Torr), und fällt dann wieder.

Der Probenträger wird während des Aufdampfens auf niedriger Temperatur gehalten, damit die Diffusion von Verunreinigungen durch und aus dem entstehenden Film an die Filmoberfläche verhindert wird. Das Kühlen des Probenträgers geschieht durch den Kontakt mit dem Manipulatorstabende, durch welches seinerseits flüssiger Stickstoff gepumpt wird.

Sobald die Drahtwendel ausgegast ist (ca. 30 min), wird die Aufdampfquelle mit flüssigem Stickstoff eingekühlt und der Probenträger in die Aufdampfposition gebracht. Er ist dann etwa 70 mm von der Wendel entfernt. Nun wird etwa 40 min lang bei Strömen von 4,4 A (bei Fe-Draht) bzw. 5,25 A (bei Ni-Draht) aufgedampft. Dazu bleibt der Druck in der Probenkammer unterhalb des Wertes von $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ Pa ($1 \cdot 10^{-9}$ Torr) bei Fe bzw. $5 \cdot 10^{-7}$ Pa ($4 \cdot 10^{-9}$ Torr) bei Ni.

Man kann auf einen alten, stark kontaminierten Film einen neuen darüberdampfen. Wie eigene Beobachtungen mit Hilfe des AES ergeben haben, wird die Diffusion von C bei $T < 200$ K unterbunden.

4.5 Gas und Gaszugabe

Das Ethylen (Reinheit 99,95%, Firma Messer-Griesheim) wurde an einem Glaspumpstand in 1 l-Glaskolben mit Zertrümmerungsventil umgefüllt. Der Ethylendruck im Kolben betrug 2000 Pa (15 Torr). Der gefüllte Kolben wurde mittels eines Glas-Metallübergangs an den Gaszugaberechen angeflanscht.

Die Reinheit des abgefüllten Gases wurde überprüft, indem das Gas per Leakvalve V18 in die Apparatur eingelassen und ein Massenspektrum mit dem Quadrupolmassenspektrometer aufgenommen wurde. Innerhalb der Meßgenauigkeit war das Gas rein (das Spektrum entsprach dem tabellierten Crackmuster).

Die Zugabemenge beim Belegen von Filmen wurde als Produkt von Ethylendruck in der Präparationskammer und Zeitdauer des Zugebens bestimmt. Der Druck wurde mit dem Ionisationsmanometer gemessen, und zwar wurde als Wert die nicht korrigierte Anzeige verwendet. Bei höheren Dosen (Druck > $6{,}5 \cdot 10^{-5}$ Pa = $5 \cdot 10^{-7}$ Torr) wurde das Ionisationsmanometer nach Erreichen des gewünschten Drucks ausgeschaltet, um die Bildung von Zersetzungsprodukten am glühenden Filament zu minimieren.

Bei dem Gaszugeben befand sich die Probe stets in der Probenkammer (zurückgezogen aus der Analysatorkammer).

4.6 Charakterisierung der erhaltenen Filme

Rein optisch läßt sich erkennen, daß die Filme -ebenso wie der unbedampfte Cu-Träger- spiegeln, sie also optisch glatt sind (→ Oberflächenrauhigkeit < 2 µm).

Die Filmdicke läßt sich aus: dem Gewichtsverlust der Aufdampfquelle (≈ 3%), der Drahtlänge (≈ 160 mm), dem Drahtdurchmesser (≈ 0,5 mm) und der Entfernung zwischen Drahtwendel und Cu-Träger (≈ 70 mm) zu ca. 25 nm abschätzen. Die von M. Brenk hergestellten Filme hatten Dicken zwischen 5 und 100 nm /B3/.

Da die Filme bei 77 K auf gut wärmeleitendes Cu aufgedampft und auch nicht getempert wurden, bestehen sie aus vielen kleinsten Kristalliten mit vielen Orientierungen, Versetzungen und Fehlstellen /W1/. Brucker et al. /B4/ vermuten, daß bei Eisenfilmen die Kristallitflächen mehrheitlich (110)-Flächen sind.

4.7 Kontamination der Filme

Aus den Photoelektronenspektren (UPS und XPS) frisch aufgedampfter Filme kann das Maß der Verunreinigung der Filme recht gut abgeschätzt werden. Die Augerspektroskopie wurde hierfür nicht eingesetzt, einerseits, weil XPS mindestens gleichwertig ist (siehe S. 12 in /S1/), andererseits, weil die Augerelektronenkanone während des Betriebs CO und andere Gase abgibt, die -konstruktionsbedingt- auf den Film gelangen und ihn verschmutzen /E1/.

Als Kontamination kommen H, C, O, H_2O, CO in Frage.

4.7.1 Fe-Filme

Abb. 4.4 zeigt das XP-Spektrum eines frisch aufgedampften Fe-Films. Um den Ordinatenmaßstab 5 vergrößert, sind in separaten Inserts die Bereiche des O1s- bzw. des C1s-Signals dargestellt.

Während Sauerstoff nicht nachgewiesen werden kann, erkennt man das Vorhandensein von Kohlenstoff. Die in Abb. 5 von /S1/ tabellierten Empfindlichkeitsfaktoren relativ zu Fluor (F1s ≡ 1,00) betragen 0,25 für C1s und 0,66 für O1s. Daher läßt sich ausschließen, daß O zwar vorhanden ist, aber aus meßtechnischen Gründen nicht nachgewiesen wird.

Die mittlere freie Weglänge für die Photoelektronen der Fe 2p-, der O1s- bzw. der C1s-Signale beträgt ca. 1 nm (kinetische Energie ~ 1000 eV, siehe Abb. 1.1). Überschlägig kommen 90% der Photoelektronen dieser Signale aus den obersten 3 nm des Eisens, bei einer Elementarzellenlänge von 0,28 nm also aus den ersten 15 Atomlagen (110-Fläche, kubisch raumzentriertes Gitter). Es wäre zu prüfen, inwieweit es sich um C von der Oberfläche oder C aus dem Volumen handelt.

In /S1/ sind für homogene Proben die atomaren XPS-Empfindlichkeitsfaktoren (für Anregung mit MgK_α und AlK_α) des Fe $2p_{\frac{3}{2}}$-(2,0 relativ zu F1s) und des C1s-Signals (0,25

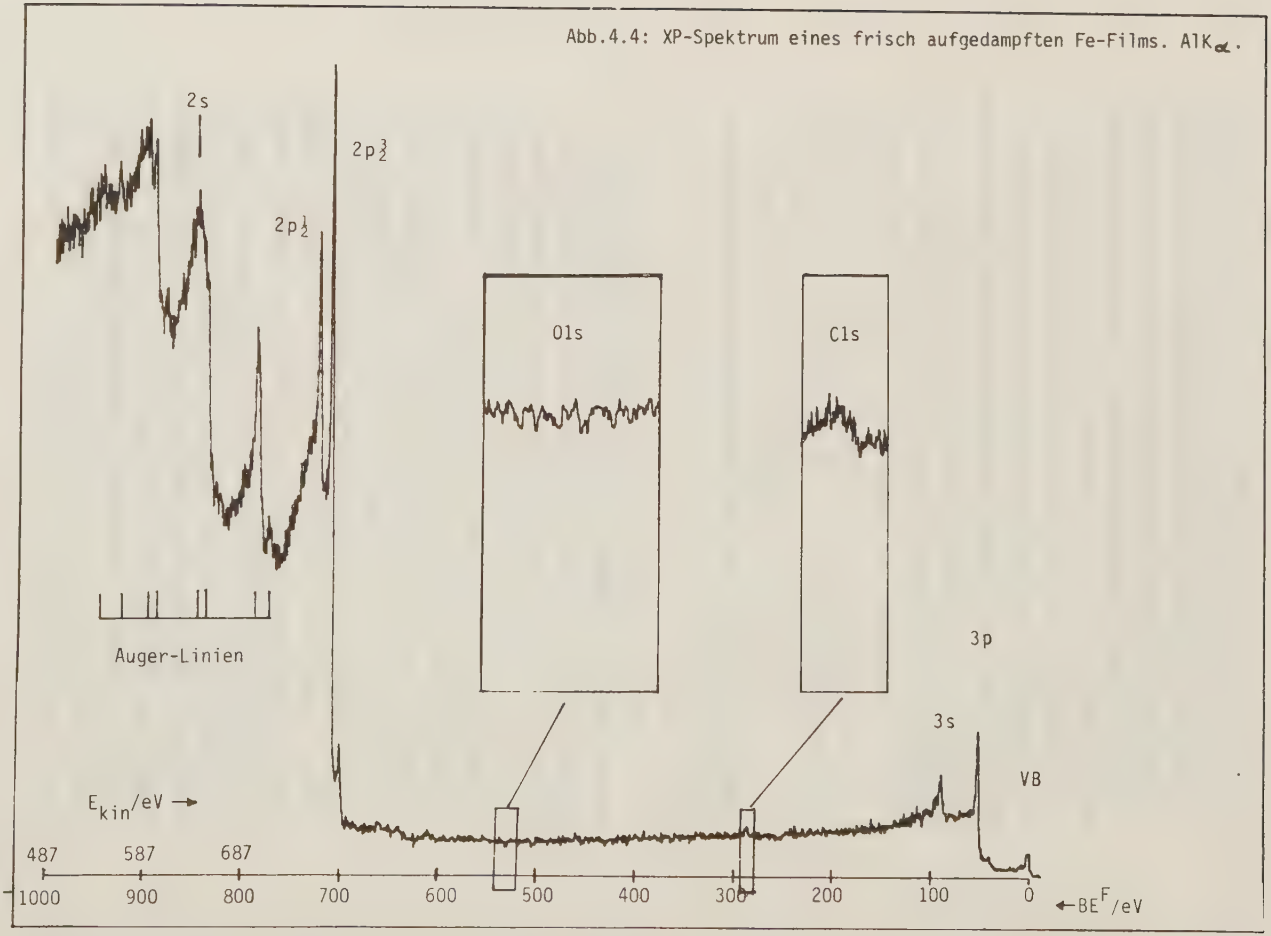


Abb.4.4: XP-Spektrum eines frisch aufgedampften Fe-Films. AlK_{α}.

relativ zu F1s) tabelliert. Berechnet man mit ihrer Hilfe das Verhältnis: Anzahl der C-Atome vs. Anzahl der Fe-Atome, so erhält man die Zahl 0,05 (Formel: Höhe des C1s-Signals dividiert durch Empfindlichkeitsfaktor von C1s/ Höhe des Fe $2p_{\frac{3}{2}}$-Signals dividiert durch Empfindlichkeitsfaktor von Fe $2p_{\frac{3}{2}}$). Bei homogener Zusammensetzung bestände also der Film zu 5% aus Kohlenstoff.

Für den Fall, daß sich aller Kohlenstoff an der Oberfläche befindet, läßt sich folgende Rechnung aufmachen (siehe Abb. 4.5):

Die Kohlenstoffpeakhöhe ist proportional zur Bedeckung C%. Beim Eisenpeak trägt neben der obersten Atomlage der unbedeckten Fläche (1 - C%) die 2., 3., etc. Lage zur Peakintensität bei. Von den Eisenatomen der 1., 2., 3., etc. Lage, die unter einer C-Bedeckung liegen, werden Photoelektronen so emittiert, als ob sie aus der 2., 3., 4., etc. Lage kämen.

Die Abhängigkeit der Photoelektronenintensität von der Austrittstiefe l wird durch die Funktion exp (-0,7 · l/ w(E)) beschrieben. w(E) ist die mittlere freie Weglänge eines Photoelektrons der kinetischen Energie E im Material (in diesem Fall in C bzw. Fe). Für die mit AlK_{α} angeregten C1s- und Fe $2p_{\frac{3}{2}}$-Signale ist w(E) ≈ w (1000 eV) = 1 nm.

Zudem sind die Intensitäten noch proportional den oben besprochenen Empfindlichkeitsfaktoren (0,25 für C1s, 2,0 für Fe $2p_{\frac{3}{2}}$).

Man findet:

$$(4.1) \qquad Int(C1s) \sim 0{,}25 \cdot C\% \cdot \int_0^d \exp(-0{,}7 \cdot l/1nm)\,dl$$

$$(4.2) \qquad Int(Fe2p_2^3) \sim 2{,}0 \cdot \left[(1-C\%) \cdot \int_0^{\infty} \exp(-0{,}7 \cdot l/1nm)\,dl + C\% \cdot \int_d^{\infty} \exp(-0{,}7 \cdot l/1nm)\,dl\right]$$

Nach Berechnen der Integrale kann C% bestimmt werden, indem die gemessenen Peakhöhen (Höhe als Maß für Intensität) durcheinander dividiert, das Ergebnis dem Quotient aus Int. (C1s) und Int. (Fe $2p_{\frac{3}{2}}$) gleichgesetzt und nach C% aufgelöst wird:

$h(C1s)/\ h(Fe\ 2p_{\frac{3}{2}}) = Int.(C1s)/\ Int.(Fe\ 2p_{\frac{3}{2}})$

Es ergibt sich:

$$(4.3)\quad C\% = \frac{1}{1 + \frac{0,25}{2,0} \cdot \frac{h(Fe2p_{\frac{3}{2}})}{h(C1s)}} \cdot \frac{\int_{o}^{\infty} \exp(-0,7 \cdot 1/1nm)dl}{\int_{o}^{d} \exp(-0,7 \cdot 1/1nm)dl}$$

Der Bedeckungsgrad des Fe-Films von Abb. 4.4 wäre C% = 20%, also θ (Kontamination) = 0,20. Das Ergebnis hängt stark von d ab. Hier wurde d = 0,4 nm gesetzt. Dies ist im α-Fe-Gitter (bcc) der Minimalabstand zwischen einzelnen Atomen, welche in der (110)-Richtung übereinander liegen.

Vergleicht man die Fläche des C1s-Kontaminationspeaks mit der Fläche des C1s-Peaks bei vollständiger Belegung (Abb. 5.6 in Kap. 5), so erhält man ein Verhältnis von ca. 1 : 5. Unter der Annahme, die C-Dichte bei chemisorbiertem C_2H_4 sei etwa halb so groß wie bei adsorbiertem Kohlenstoff, würde die Kontamination 10% einer Monolage betragen.

Anhand der Bindungsenergie des C1s-Peaks soll versucht werden, die C-Spezies herauszufinden. Es kann sich um elementaren Kohlenstoff in graphitischer oder karbidischer Form handeln, um C von molekular adsorbiertem CO oder von zerfallenem CO.

Bei /B5; B6; B7; T2; M2/ finden sich Bindungsenergien für die verschiedenen Spezies. Unter Rückgriff auf die dort angegebenen Referenzlagen des Fe $2p_{\frac{3}{2}}$-Peaks lassen sich diese Bindungsenergien umrechnen, so daß Vergleich mit der Lage des hier gefundenen C1s-Signals möglich ist. Dies ist in Tabelle 4.1 geschehen. Es spricht alles dafür, daß es sich um molekular adsorbiertes CO oder

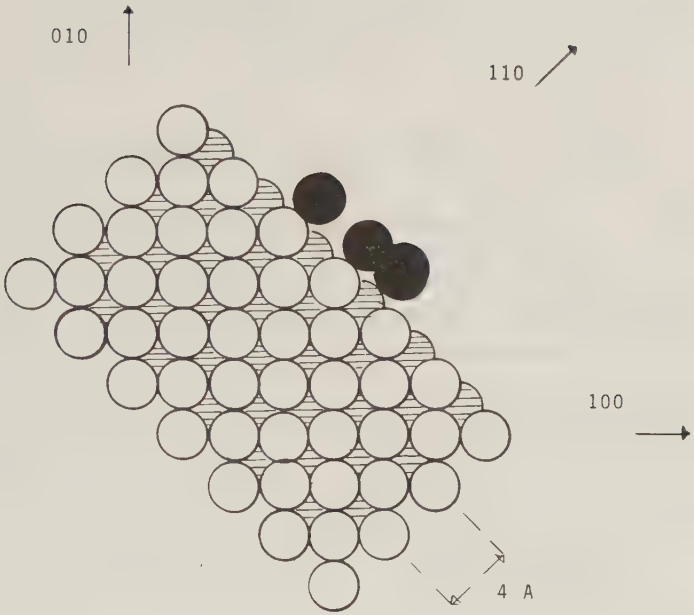


Abb.4.5: Kontamination einer (110)-Fläche.
Rechnung:Summierung längs Verbindungslinie übereinanderliegender Atome.

Tabelle 4.1: XP-Lagen verschiedener C-Spezies

Spezies	Lage*	Referenz-Lage*	korrigierte Lage* **	Literatur-stelle
diese Arbeit	285,3	706,8	285,5	diese Arbeit
C_{carb} an Fe(110)	283,3	707,4	282,9	/B5/
C_{carb} an Fe(111)	282,8	706,6	283,2	/M2/
C_{graph} an Fe(110)	284,8	707,4	284,4	/B5/
C von molekular adsorbiertem CO an:				
Fe (100)	284,8	707,0	284,8	/B7/
Fe (111)	285,4	?	?	/T2/
polykrist. Fe	285,6	707,0	285,6	/B6/
C von zerfallenem CO an:				
Fe (100)	282,3	707,0	282,3	/B7/
Fe (111)	282,8	?	?	/T2/
polykrist. Fe	282,6	707,0	282,6	/B6/

* alle Werte in eV BE^F

** bezogen auf $Fe\ 2p_{\frac{3}{2}}$-Ref.Lage von 707,0 eV BE^F

um graphitisches C handelt.

Abb. 4.6 zeigt das He-II-Spektrum eines frisch aufgedampften Fe-Films. Man erkennt einen schwachen Buckel zwischen 5 eV und 10 eV BE^F (BE^F = auf die Fermikante bezogene Bindungsenergie) mit Schwerpunkt bei 7,5 eV BE^F. Dieser Buckel fand sich stets bei den aufgedampften Filmen.

Als Kontamination kämen insbesondere Sauerstoff und Stickstoff in Frage, denn beim Drehen des Manipulatorstabes aus der Aufdampfposition in die He-II-Meßposition kann es zu einer Vorbelegung mit Luft durch kältebedingte Undichtigkeiten in der Drehschleuse (siehe Kap. 2.4) gekommen sein.

Vergleicht man das Spektrum mit den He-I-Spektren von CO an Fe-Filmen von Yu et al. /Y2/ (Abb. 4.7), so erscheint eine Belegung mit teilweise dissoziertem CO -oder mit CO und O - als plausibel.

Es sind keine genauen Aussagen möglich, weil das Spektrum zu wenig strukturiert ist, um eine Überlagerung der Spektren verschiedener adsorbierter Gase voneinander zu trennen. Statt O könnte es sich auch um H handeln, siehe Tabelle 5 in Kap. 5.3b bzw. /Y2/.

Die Kontamination läßt sich zu ca. 20% einer Monolage abschätzen, wenn man das Spektrum für 1 L Exposure aus Abb. 7 (= Abb. 4.7) der Yu'schen Arbeit /Y2/ als vergleichbar zum Spektrum in Abb. 4.6 heranzieht und bei Yu eine Exposure von 15 L als einer Monolage entsprechend ansieht. - Zum Begriff der "Exposure" siehe Kap. 5.1.5.

Der Vergleich von He-I- und He-II-Spektren adsorbierter Gase ist für diejenigen Gasorbitale gerechtfertigt, die bei Bindungsenergien (BE^F) $\leq$ 10 eV liegen, weil hier die Anregungsquerschnitte von He-I- und He-II-Strahlung nicht zu sehr auseinanderliegen.

Die von Ertel /E1/ mit der Glasschirm-Aufdampfquelle hergestellten Filme zeigen alle ein stärkeres Signal bei der Bindungsenergie 5,5 eV BE^F (O_2; H ?) als die hier vorliegenden Filme.

Auf die Wiedergabe eines He-I-Spektrums eines frisch

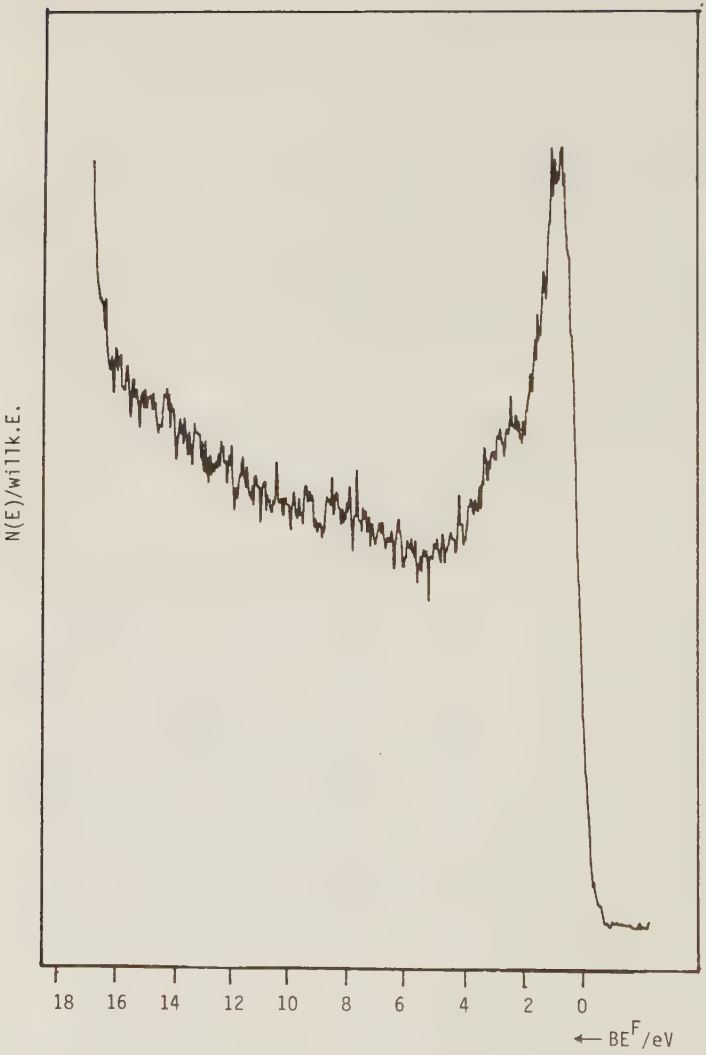
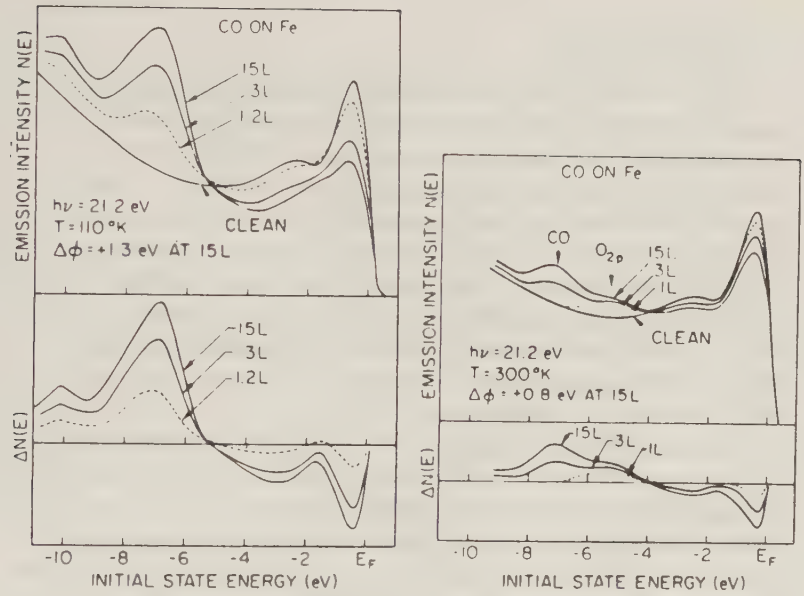


Abb.4.6: He-II-Spektrum eines frisch aufgedampften Fe-Films.
T=77K. Paßenergie 50eV.



HeI spectra, $N(E)$, and difference spectra, $\Delta N(E)$, showing adsorption of CO on Fe at $T = 110$ K.

HeI spectra, $N(E)$, and difference spectra, $\Delta N(E)$, showing adsorption and dissociation of CO on Fe at room temperature. The peak labeled O_{2p} is the oxygen peak resulting from dissociation.

Abb.4.7: He-I-Spektren und Differenzspektren von CO an einem Fe-Film (aus /Y2/).

aufgedampften Filmes an dieser Stelle wurde verzichtet, . da es gegenüber dem He-II-Spektrum bezüglich der Kontamination nichts wesentlich Neues zeigt.

4.7.2 Die Ni-Filme

Für Ni-Filme liegt kein vollständiges XP-Spektrum eines sauberen, frisch aufgedampften Films vor, weil vor Messungen nur die interessierenden Bereiche um die C1s- und O1s-Peaklagen aufgenommen wurden. Abb. 4.8 zeigt das XP-Spektrum eines leicht mit C und O verunreinigten Ni-Films, das zur Untersuchung der Äquivalenz von XP- und Augerspektroskopie bezüglich Nachweisempfindlichkeit von Verunreinigungen aufgenommen wurde. Als Inserts sind die vergrößerten O1s- und C1s-Peaks des kontaminierten bzw. eines sauberen Films wiedergegeben. Beim sauberen Film ist kein C nachzuweisen.

Analog zur Behandlung beim Eisen wird die Sauerstoffkontamination anhand der Peakhöhen und der in /S1/ tabellierten Empfindlichkeitsfaktoren quantifiziert. Es ergibt sich für den leicht kontaminierten Film für den Fall homogener Zusammensetzung ein Zahlenverhältnis zwischen Anzahl der Sauerstoffatome zu Anzahl der Nickelatome von 0,07. Beim sauberen Film ist das O-Signal um fast drei Viertel kleiner, und so kommt man zu einem atomaren Sauerstoff-zu-Nickel-Verhältnis von 0,02. Nimmt man an, aller Sauerstoff befände sich an der Oberfläche, das Metallvolumen dagegen sei rein, so erhält man als O-Vorbedeckung einen Wert von $\theta = 0{,}08$ für den sauberen Ni-Film.

Läßt man einen frisch aufgedampften Film längere Zeit (48 h) bei einem Restgasdruck von $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ Pa ($1 \cdot 10^{-9}$ Torr) stehen, so entsteht starke Kontamination durch den Zerfall von chemisorbiertem CO, CO_2, H_2O. Das O1s-Signal wächst auf den zwanzigfachen Wert.

Es soll nicht -wie beim Eisen geschehen- versucht werden, aus der Lage des XP-Kontaminationssignals Rück-

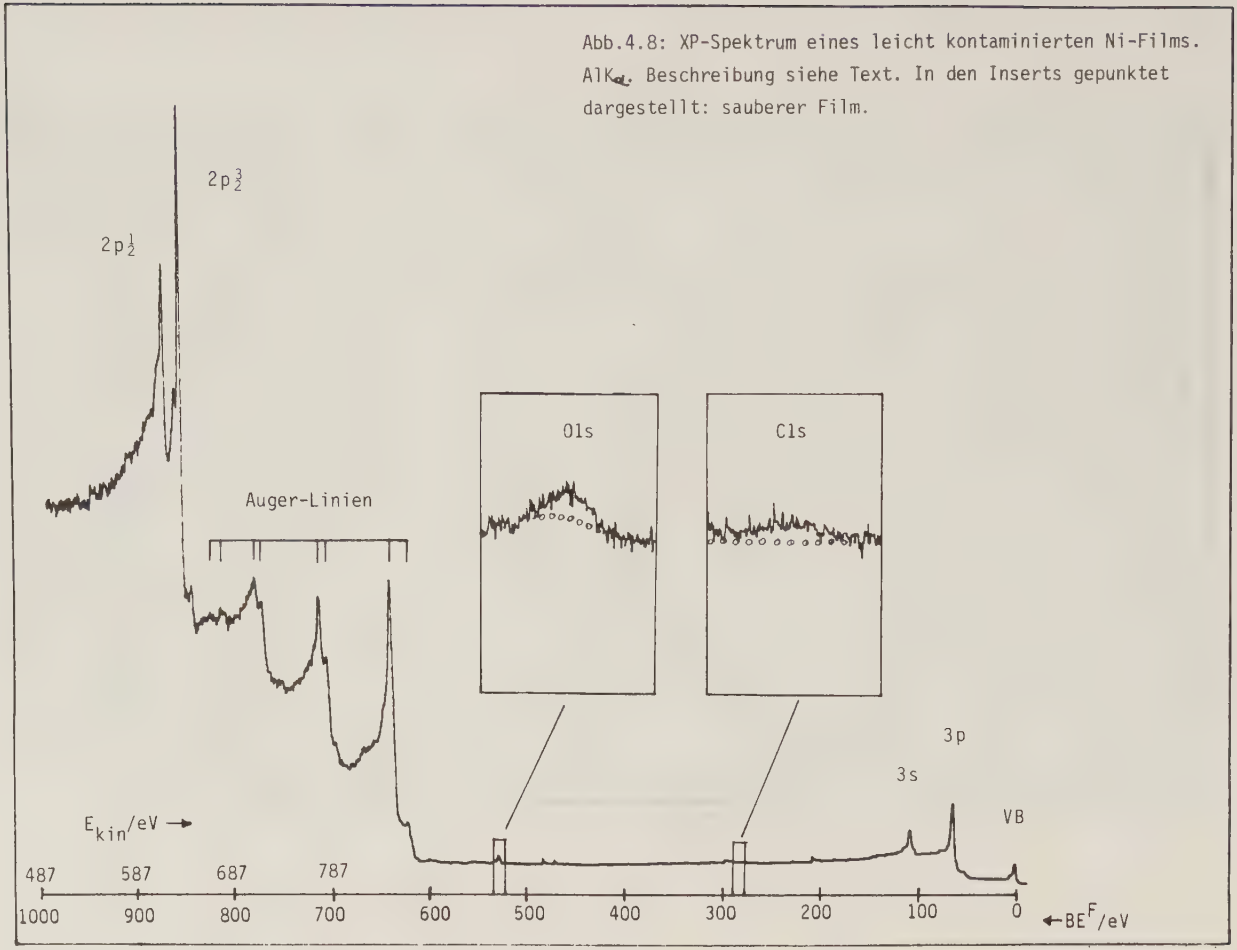


Abb.4.8: XP-Spektrum eines leicht kontaminierten Ni-Films. AlK$_\alpha$. Beschreibung siehe Text. In den Inserts gepunktet dargestellt: sauberer Film.

Abb.4.9:He-II-Spektrum eines frisch aufgedampften Ni-Films.
T=77K. Paßenergie 100eV.

schlüsse auf die Kontaminationsspezies zu ziehen, - also, ob es sich um NiO, $Ni(OH)_2$, CO_{ads}, H_2O_{ads} o.ä. handelt. In /S1: S. 410/ sind Möglichkeiten angedeutet, gleichzeitig wird auf die Schwierigkeit, konkrete Aussagen zu machen, hingewiesen. Vermutungen über die Art der Sauerstoffverbindung lassen sich eher anhand UPS machen, siehe unten.

Ein Vergleich des bei Brenk /B3/ wiedergegebenen XP-Spektrums eines mit der Glasschirm-Aufdampfquelle hergestellten Ni-Films ist bezüglich der 1s-Signale von O und C nicht möglich, da das Brenk'sche Spektrum sehr verrauscht ist. Jedoch ist das Verhältnis: Ni $2p_{\frac{3}{2}}$-Peak (ohne Shake-up-Fläche) zu Ni 3p-Peak schon beim hier wiedergegebenen XP-Spektrum eines leicht kontaminierten Ni-Films (Abb. 4.8) um 66% besser (Zahlenwerte: Ni $2p_{\frac{3}{2}}$ zu Ni 3p ist 3,6 bei Brenk und 6,0 hier).

Abb. 4.9 zeigt das He-II-Spektrum eines frisch aufgedampften Ni-Films. Man erkennt einen flachen Buckel zwischen 4 eV und 10 eV mit Schwerpunkten bei 5,8 und 7,5 eV. Eastman /E2/ findet bei Zugabe von CO bzw. O_2 auf einen Ni(111)-Einkristall Peaklagen von 7,8 eV für CO und 5,3 eV für O (Alle Bindungsenergien sind auf die Fermikante bezogen.). Trotz der geringen Abweichungen dürfte es sich bei den Kontaminationen um Sauerstoff und Kohlenmonoxid handeln.

4.8 Zusammenfassung und Diskussion der Filmherstellung

Rückblick: Um saubere Filme herstellen zu können, haben Ertel /E1/ und Brenk /B3/ Untersuchungen über den Probenträger, die Trägertemperatur und den Einfluß von glühenden Filamenten während des Aufdampfens unternommen. Die ursprünglich verwendeten Probenträger aus beglastem Stahl bzw. Vakonmetall wurden durch einen Träger aus spektralreinem Kupfer ersetzt. Dieser Träger wurde während des Aufdampfens der Filme zusätzlich gekühlt (Flüssigstickstoff, siehe beim Manipulator in Kap. 2.4), um eine Diffusion von S, Cl und C zu verhindern. Säubern

der Filme durch Sputtern gelang nicht /E1/. Sputter-Temperzyklen lassen sich auf die dünnen Filme nicht anwenden: sie werden beim Sputtern schnell zerstört, und beim Tempern diffundieren Verunreinigungen aus dem Probenträger durch den Film auf die Oberfläche. Es ist auch fraglich, ob die Filme im Inneren rein sind oder ob während des Aufdampfens Restgas gegettert wurde.

Die neue Aufdampfquelle: Mit der Metallaufdampfquelle mit flüssigstickstoffgekühltem Schirm konnte der Restgasdruck während des Aufdampfens gegenüber der früheren Glasaufdampfquelle entscheidend gesenkt werden. Dies bewirkte eine Verringerung der Kontamination der erhaltenen Filme gegenüber den früher hergestellten Filmen um mindestens 50%.

Diskussion: Die mit verschiedenen Methoden erhaltenen Abschätzungen zur Kontamination der Filmoberfläche variieren zwischen

$\theta(Fe) = 0{,}05$ und $0{,}20$ (aus XPS)
$\theta(Fe) = 0{,}20$ (aus UPS)
$\theta(Ni) = 0{,}02$ und $0{,}08$ (aus XPS)

Ein Mittelwert mag realistisch sein. N.B.: Den Filmsauberkeitsberechnungen von /E1/ kann sich der Autor der vorliegenden Arbeit nicht anschließen.

Es fiel auf, daß in den XP-Spektren von Ni-Filmen nur O-Kontamination, von Fe-Filmen nur C-Kontamination gefunden wurde. Die UP-Spektren können als Kontamination mit CO und O (oder H ?) für Eisen-, mit CO und O für Nickelfilme gedeutet werden. Eine Vorbelegung mit O_2 aus Luft durch Manipulatorschleusenundichtigkeiten beim Drehen in die UP-Meßposition ist möglich.

Weitere Verringerung des Restgasdrucks wäre u.U. durch Verwendung kürzerer Aufdampfwendeln erreichbar, da dann die abzuführende Wärmeleistung geringer würde. Da dabei auch die Menge des abgedampften Metalls abnimmt, müssen wohl noch viele Versuche zeigen, wo der optimale Kompromiss zwischen Drahtlänge und Aufdampfstrom ($\hat{=}$ Aufdampfgeschwindigkeit $\leftrightarrow$ Lebensdauer der Wendel) liegt.

In der Literatur wird "electron gun evaporating" /Y2/

erwähnt. Diese Richtung sollte weiterverfolgt werden, sobald sich zeigt, daß die jetzige Methode des Drahtsublimierens aus der Metallaufdampfquelle ausgereizt ist.

5. DIE MESSUNGEN

5.1 Vorbemerkungen

5.1.1 Versuchsführung

In der Präparationskammer wurde ein sauberer Eisen- bzw. Nickelfilm auf den gekühlten (77 K) Cu-Träger aufgedampft, wie im Kapitel 4 beschrieben. Der Film wurde in der Präparationskammer mit aufeinanderfolgenden Gaszugaben belegt.

Spektren des unbelegten Films wie auch nach jeder Belegung wurden in der Analysatorkammer aufgenommen.

Das Hin- und Herfahren zwischen den beiden Kammern ließ sich nicht vermeiden, weil das Brückenstück (Kap. 2.5) den Film von Gaszugaben weitgehend abschirmt /83/.

Bei den Messungen zum Zerfall (Kap. 5.3) wurde der Film genauso hergestellt. Nach einmaliger Adsorption von ca. einer Monolage wurde der Probenträger langsam aufgeheizt. Bei verschiedenen Temperaturen wurden Spektren aufgenommen. Dabei wurde die Heizung stets ausgeschaltet.

5.1.2 Meßzeiten

Die UP- und XP-Spektren wurden mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,1 eV/ s aufgenommen. Die Gesamtdauer einer Messung vom ersten bis zum letzten Spektrum lag bei einer bis eineinhalb Stunden. Während dieser Zeit konnten ca. 20 Spektren registriert werden.

5.1.3 Anmerkung zu den He-I-Spektren: "Geist"

In den He-I-Spektren der unbelegten Filme fällt eine ungewöhnlich hohe Sekundärelektronenflanke auf. Es handelt

sich um einen sogenannten "Geist" (gebräuchlicher Ausdruck in der Spektroskopie), hervorgerufen durch am Film reflektierte UV-Strahlung, die Photoelektronen im Brückenstück freisetzt. Als Spektrum erhält man eine Überlagerung von dem "Brückenstück-UPS" und dem eigentlichen UPS. Die wirkliche Sekundärelektronenkaskade sitzt auf diesem "Geist" auf. Im He-I-Spektrum des unbelegten Ni-Films (Abb. 5.8) ist dies deutlich zu erkennen. Im He-I-Spektrum des sauberen Films (Abb. 5.3) zeigt ein Pfeil den Beginn der eigentlichen Sekundärelektronenkaskade an.

Im Anhang ist dieser "Geist" näher besprochen.

5.1.4 Anmerkung zu den XP-Spektren des Kohlenstoffniveaus C1s

Es wurden bis zu vier Spektren (meist jedoch nur zwei) akkumuliert, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu bekommen. Des weiteren wurden die Spektren -wie im Kapitel 3 beschrieben- geglättet und bezüglich der Intensität korrigiert.

5.1.5 "Exposure" als Maß für die Belegung

Anders als in Glasapparaturen läßt sich die Belegung nicht nach der einfachen Formel "alles zugegebene Gas wird adsorbiert" berechnen. Metallapparaturen müssen ständig evakuiert werden, um den Restgasdruck von H_2, CO und CO_2 so niedrig wie möglich zu halten. Daher wird auch zugegebenes Gas sofort abgepumpt. Um einen Film mit Gas zu belegen, gibt man eine Zeitlang Gas in den Rezipienten. So wird der Film während einer Zeit τ einer Gasatmosphäre mit dem Druck p(t) ausgesetzt. Analog dem Vorgang beim Belichten fotografischer Filme spricht man von (der) Exposure:

$$\text{(5.1)} \qquad \text{Exposure} = \int_0^{\tilde{T}} p(t)\, dt$$

mit der Einheit [Exposure] = 1 Langmuir = 10^{-6} Torr · s = $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ Pa · s.

Inwieweit die Exposure die tatsächliche Belegung widerspiegelt, also ein lineares Maß dafür ist, soll für Kondensation und Chemisorption diskutiert werden.

Die spezifische Belegung θ ist das zeitliche Integral über das Produkt: Zahl der Stöße pro Zeiteinheit auf die Flächeneinheit ${}^1Z(t)$ multipliziert mit der u.U. belegungsabhängigen Haftwahrscheinlichkeit S(θ), normiert mit der Zahl der Adsorptionsplätze pro Einheitsfläche ${}^1N$.

$$\text{(5.2)} \qquad \theta = \frac{1}{{}^1N} \cdot \int_0^{\tilde{T}} {}^1Z(t) \cdot S(\theta)\, dt$$

Aus der kinetischen Gastheorie weiß man, daß

$$\text{(5.3)} \qquad {}^1Z = p(t) \,/\, \sqrt{2\pi m k_B T}$$

wobei m die Masse eines Moleküls, T die Temperatur des Gases in K und k_B die Boltzmann'sche Konstante bedeuten.

Faßt man diese Formeln zusammen, so erhält man

$$\text{(5.4)} \qquad \theta = \frac{1}{{}^1N} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \cdot \int_0^{\tilde{T}} p(t) \cdot S(\theta)\, dt$$

Nun wendet man die Formel auf konkrete Fälle an.

a) Für Kondensation darf man S(θ) als belegungsunabhängig ansehen und setzt daher S(θ) = const.

b) Bei Chemisorption als molekularer Adsorption kann nur eine Monolage adsorbiert werden. Als einfachstes Modell nimmt man Einpunktadsorption an. S(θ) verkleinert sich mit wachsender Belegung, weil sich für ein ankommendes Molekül die Wahrscheinlichkeit, noch einen freien Platz zu treffen, mit steigender Belegung ver-

ringert. Daher: $S(\theta) = S^o(1 - \theta)$.

Diese -zwar groben, aber aussagekräftigen- Näherungen werden verwendet, um die Adsorption von gering mit H_2O verunreinigtem C_2H_4 an einem Fe-Film zu beschreiben. Setzt man die Werte:

$k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ JK^{-1}$

$T = 300\ K$

$m_{H_2O} = 18 \cdot 1{,}675 \cdot 10^{-27}\ kg$

$m_{C_2H_4} = 28 \cdot 1{,}675 \cdot 10^{-27}\ kg$

$p_{H_2O}(t) = \text{const} = 1{,}3 \cdot 10^{-6}\ Pa$

$p_{C_2H_4}(t) = \text{const} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}\ Pa$

$\bar{T} = 300\ s$

$S_{H_2O} = 1$

$S^o_{C_2H_4} = 0{,}3$

ein, so erhält man die in Abb. 5.0 angegebenen Kurven.

Man erkennt, daß bei Kondensation die Exposure ein lineares Maß für die Belegung ist. Für die Chemisorption dagegen gilt dies nicht, hier müßte neben der Exposure eine Halbwertsexposure angegeben werden. Die Beziehung zwischen Belegung θ und Exposure lautet bei diesen einfachsten Annahmen und konstantem Druck:

$$(5.5) \qquad \theta = 1 - \exp\left[-\frac{\text{Exposure}}{\text{Halbwertsexposure}}\right]$$

Weiter sieht man, daß bei großen Exposures nur noch Kondensation von H_2O stattfindet, weil die Monoschicht mit chemisorbierten C_2H_4-Molekülen längst gefüllt ist. H_2O kondensiert auf diese Monolage auf.

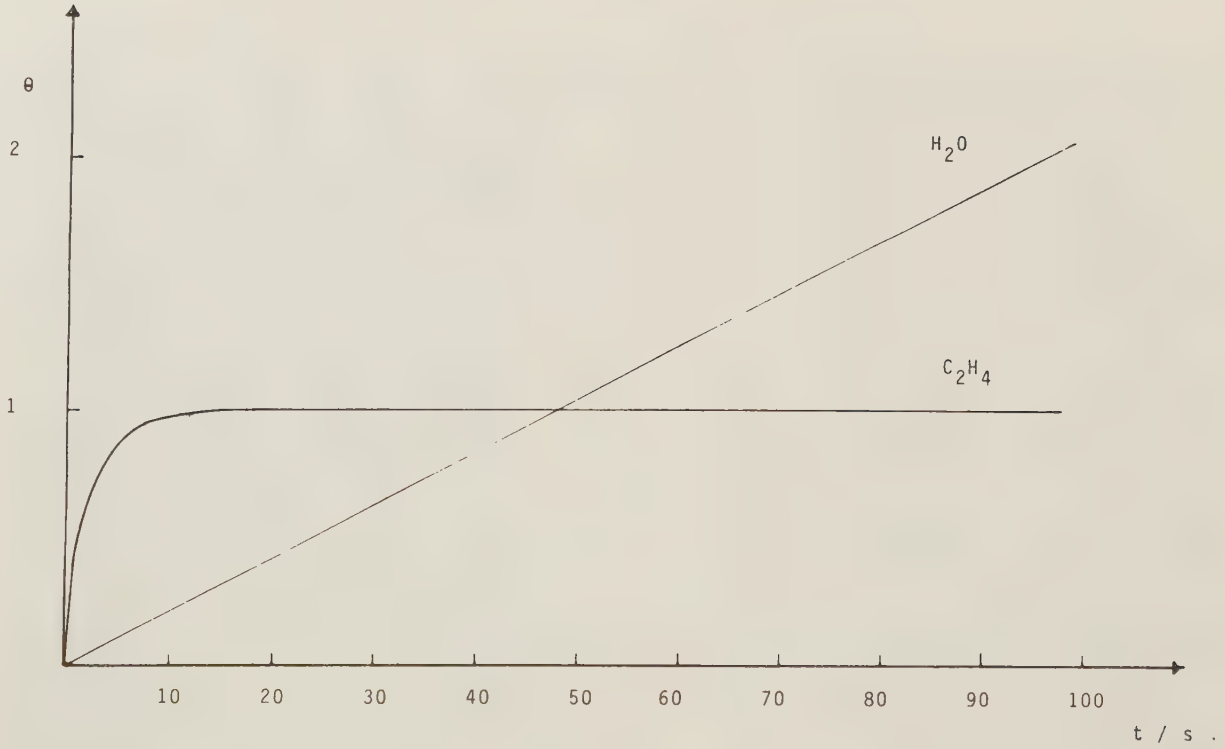


Abb.5.0: Zum Zusammenhang Exposition - Belegung (siehe Text)

5.1.6 Kondensation von Ethylen

Es stellt sich die Frage, ob es zur Kondensation von Ethylen kommen kann, genauer: ob bei den Gaszugaben ein für Kondensation ausreichend hoher Druck erreicht wird. Abb. 5.1 ist die aus erreichbarer Literatur /G1; H1; R2/ zusammengestellte Dampfdruckkurve von C_2H_4, aufgetragen als Funktion:

log p vs T, und als Funktion log p vs 1/ T. Extrapoliert man zu niedrigen Temperaturen hin bis auf 77 K, so sieht man, daß der Gaszugabendruck deutlich größer sein muß als $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ Pa (10^{-4} Torr), wenn es zur Kondensation kommen soll. Dieser Druck wurde nicht erreicht.

Auch M. Brenk /B3; B8/ fand bei seinen Experimenten an der Glasapparatur bei 77 K keine Kondensation.

In Abb. 5.2 ist das UP-Spektrum von bei 4 K kondensiertem Ethylen wiedergegeben.

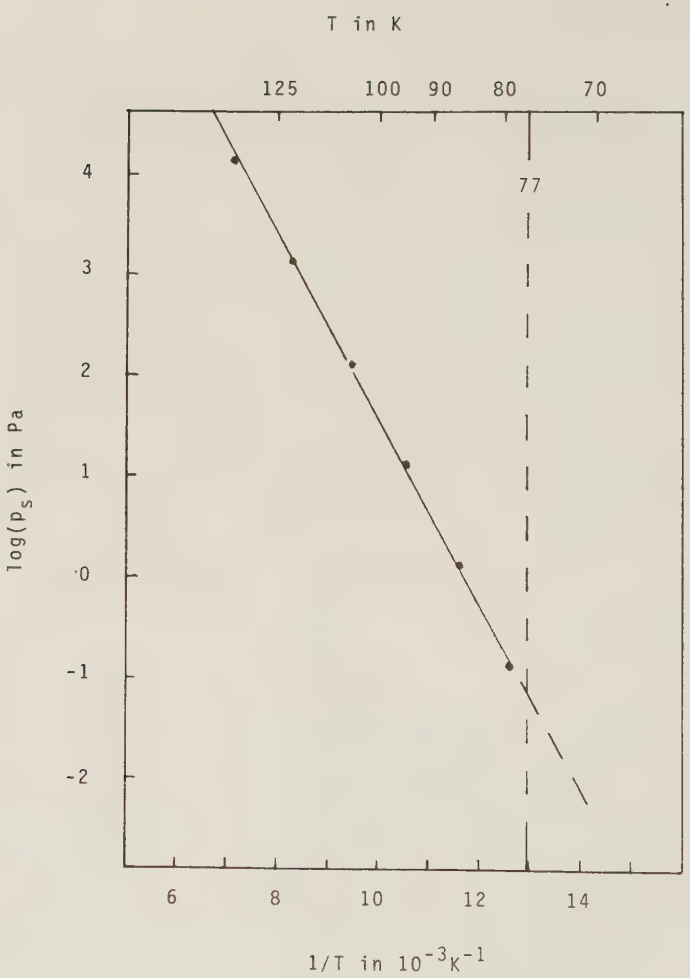


Abb.5.1: Logarithmische Auftragung des Sättigungsdampfdrucks des Ethylens in Abhängigkeit von 1/T.

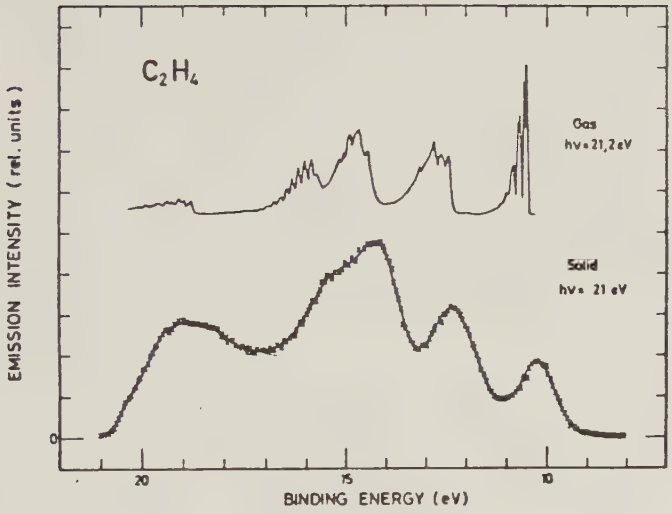


Abb.5.2: He-I-Spektrum von bei 4K kondensiertem Ethylen (aus /F3/).

5.2 Die Messungen bei 77 K

5.2.1 Zielsetzung der Messungen bei 77 K

Bei der Temperatur von 77 K wird erwartet, daß das Ethylen molekular adsorbiert. Hierauf deuten die Messungen von Brenk /B3/ hin, sowie die in Tab. 5.1 aufgeführte Literatur. Es war ein Ziel, diese molekulare Adsorption an Eisen- und Nickelfilmen zu bestätigen.

Weiter sollte versucht werden, herauszufinden, ob und in welcher Weise die Art der Adsorption von der Menge des adsorbierten Ethylens abhängt. So könnte man bei sehr kleinen Bedeckungen Adsorption an besonders "aktiven" Adsorptionsplätzen und teilweisen Zerfall erwarten. Mit zunehmender Belegung könnte es zu Umordnung (Phasenübergänge zwischen Adsorptionsphasen) kommen. Bei der Maximalbelegung sind neue Bindungsformen denkbar. Die so gebundenen Moleküle wären nur schwach gebunden und würden beim Erhöhen der Probentemperatur desorbieren. Brenk /B3/ und Demuth /D1/ berichten, daß bei tiefen Temperaturen mehr Ethylen adsorbiert wird als bei höheren Temperaturen. Schließlich sollte bestätigt werden, daß es nicht zur Kondensation von Ethylen kommt (bei dem verwendeten Druck).

5.2.2 Präsentation und erste Aussagen

Die Abb. 5.3 bis 5.6 zeigen die He-I-, He-II- und C1s-XP-Spektren des Systems Fe/C_2H_4 bei verschiedenen Expositionen. Bei den He-I-Spektren erkennt man den in 5.1.3 angesprochenen "Geist".

Die UP-Spektren gestatten keine Aussagen zu den Punkten: "Zerfall bei kleinen Belegungen" und "Phasenübergänge", dafür sind die Spektren zu wenig strukturiert, vor allem ist das Rauschen zu groß. Bei höheren Expositionen verändern sich die Spektren drastisch. Es handelt sich jedoch nicht um kondensierendes Ethylen, sondern um kondensierendes Wasser. Nach vollständiger Bedeckung der Filmoberfläche

mit chemisorbiertem Ethylen wird kein weiteres Ethylen mehr adsorbiert. Weitere Exposition führt nur noch zum Kondensieren selbst geringer Mengen von Wasserdampf, welcher mitsamt dem Ethylen in die Apparatur gelangt.

Daß es sich um Kondensation von Wasser handelt, wird durch folgende Überlegungen untermauert:

i) Wasser enthält das Element Kohlenstoff nicht, daher ist es keine Überraschung, wenn im C1s-XP-Spektrum kein weiteres Anwachsen des C-Signals bei höheren Expositionen beobachtet wird.

ii) Das He-II-Spektrum in Abb. 5.5 läßt sich durch Vergleich mit dem Spektrum gasförmigen Wassers (Abb. 5.7) klar als letzteres identifizieren. Das überproportionale Anwachsen des mit Pfeil bezeichneten Peaks in Abb. 5.4 ist der Beginn des Deutlichwerdens der Kondensation von H_2O. Es handelt sich nicht um einen Phasenübergang.

Über die Herkunft des Wasserdampfs müssen Vermutungen angestellt werden. Der Gaszugaberechen befindet sich im nicht ausheizbaren Teil des Pumpstands, und bei den letzten Messungen war der Ethylenvorrat schon recht erschöpft, so daß der Ethylendruck vor dem Gaszugabeventil V17 (siehe Abb. 2.2) nur noch ca. $1{,}3 \cdot 10^2$ Pa (1 Torr) betrug. Man kann daraus nur die Lehre ziehen, mit höheren Drucken im Gaszugabeteil zu arbeiten, um die Kontamination des Zugabegases durch Restgas gering zu halten. Das Umfüllen der Zugabegase auf Glaskolben bei einem Maximaldruck von $2 \cdot 10^3$ Pa (15 Torr) erscheint so gesehen wenig sinnvoll.

Der H_2O-Anteil muß aber auf jeden Fall so klein gewesen sein, daß im Massenspektrum des Zugabegases Ethylen, das H_2O nicht deutlich zu sehen gewesen ist (siehe Kap. 4). M.E. lag bei den letzten Messungen das Partialdruckverhältnis $p(H_2O)$ zu $p(C_2H_4)$ bei 1 : 100 oder kleiner. Daher sind die Spektren mit Exposures bis ca. 10 L interpretationswürdig in dem Sinne, daß sich die H_2O-Kontamination weniger störend bemerkbar macht als die sowieso vorhandene Kontamination der unbelegten Filme (siehe

Kap. 5.1.5 und Kap. 4).

Die Abb. 5.8 bis 5.10 zeigen die He-I-, He-II- und XP-C1s-Spektren des Systems C_2H_4 an Ni bei verschiedenen Belegungen. Alle Spektren wurden bei 77 K aufgenommen.

Bezüglich der Kondensation von H_2O bei höheren Expositionen trifft das schon bei den Fe-Filmen Gesagte in analoger Weise zu. Eine Monolage Ethylen ist bei einer Exposition von etwa 5 L bis 10 L chemisorbiert.

Die He-II-Spektren wurden mit der Paßenergie 100 eV aufgenommen, wodurch die Auflösung nicht so gut ist wie bei den analogen He-II-Spektren beim Fe-Film.

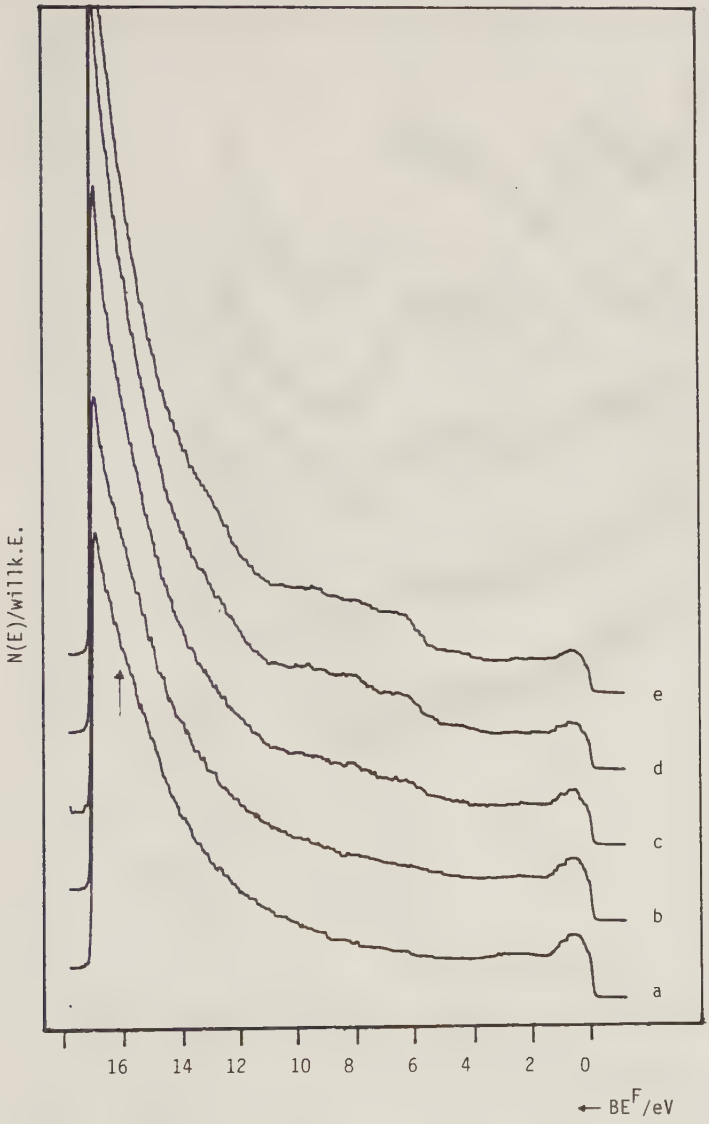


Abb.5.3: He-I-Spektren (Paßenergie 5eV) der Adsorption von Ethylen an einem Fe-Film bei 77K. Aufeinanderfolgende Gaszugaben.Spektrum a: unbelegt; b: 0,5L; c: +2L=2,5L; d: +15L=17,5L; e: +25L=42,5L .

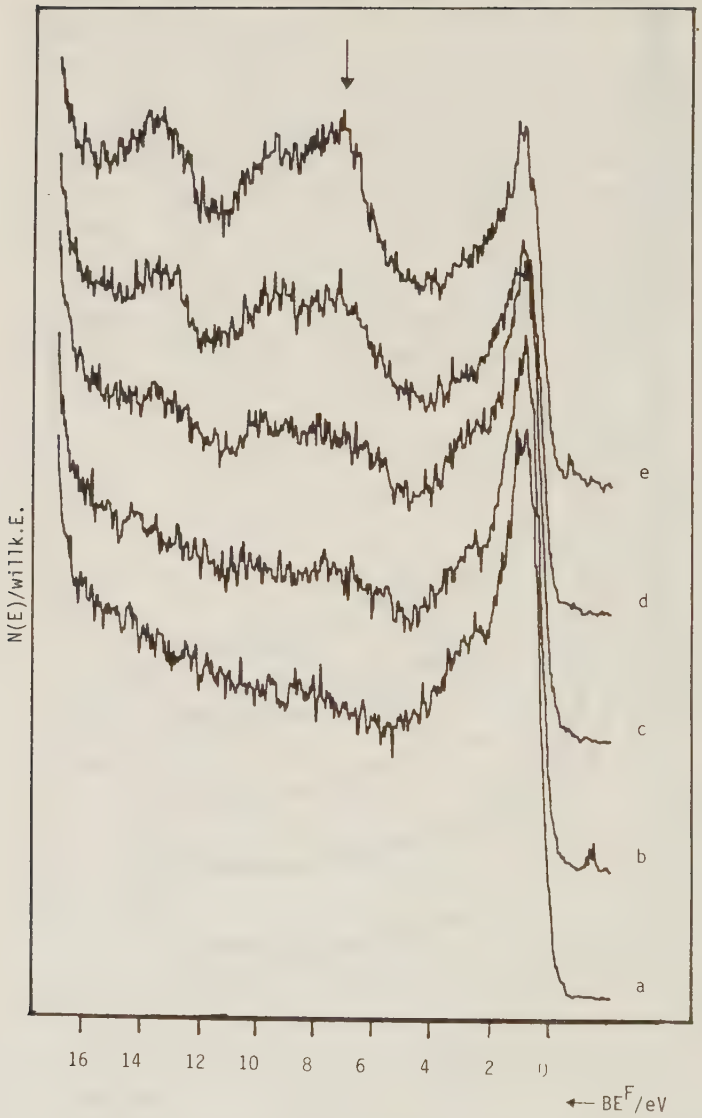


Abb.5.4: He-II-Spektren (Paßenergie 50eV) der Adsorption von Ethylen an einem Fe-Film bei 77K. Aufeinanderfolgende Gaszugaben.Spektrum a: unbelegt; b: 0,5L; c: +2L=2,5L; d: +15L=17,5L; e: +25L=42,5L .

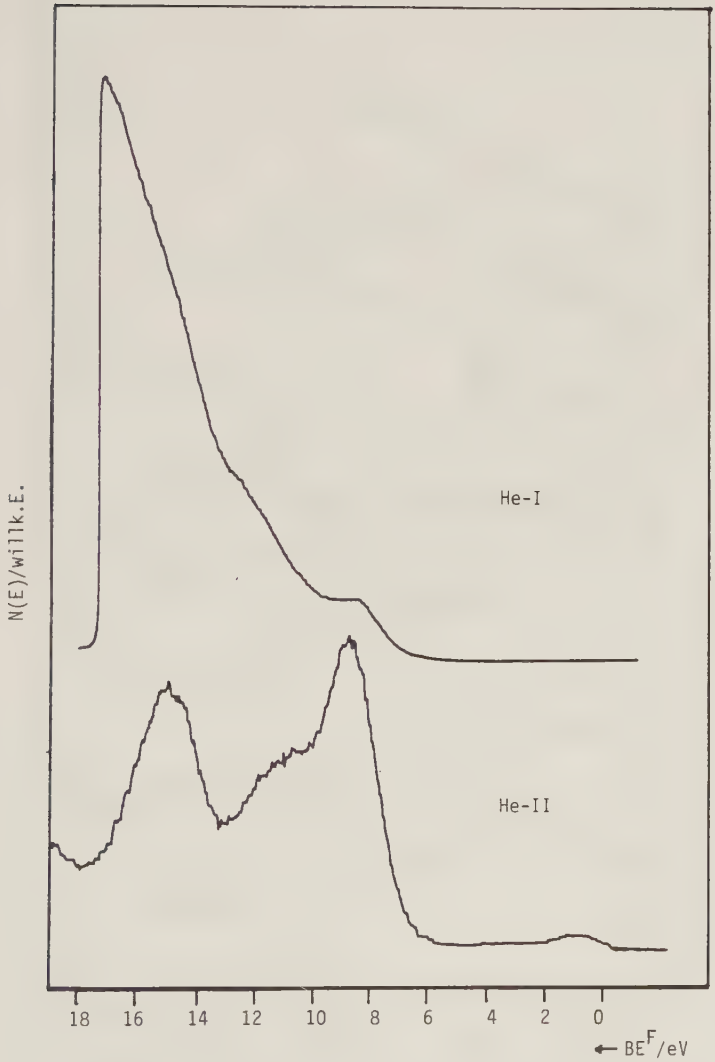


Abb.5.5: Fortsetzung von Abb.5.3 und Abb.5.4. Adsorption von Ethylen an einem Fe-Film bei 77K. Hohe Exposition, insgesamt 160L. Die Spektren sind gegenüber Abb.5.3 und Abb.5.4 um den Faktor 3 verkleinert. Zur Interpretation siehe Text.

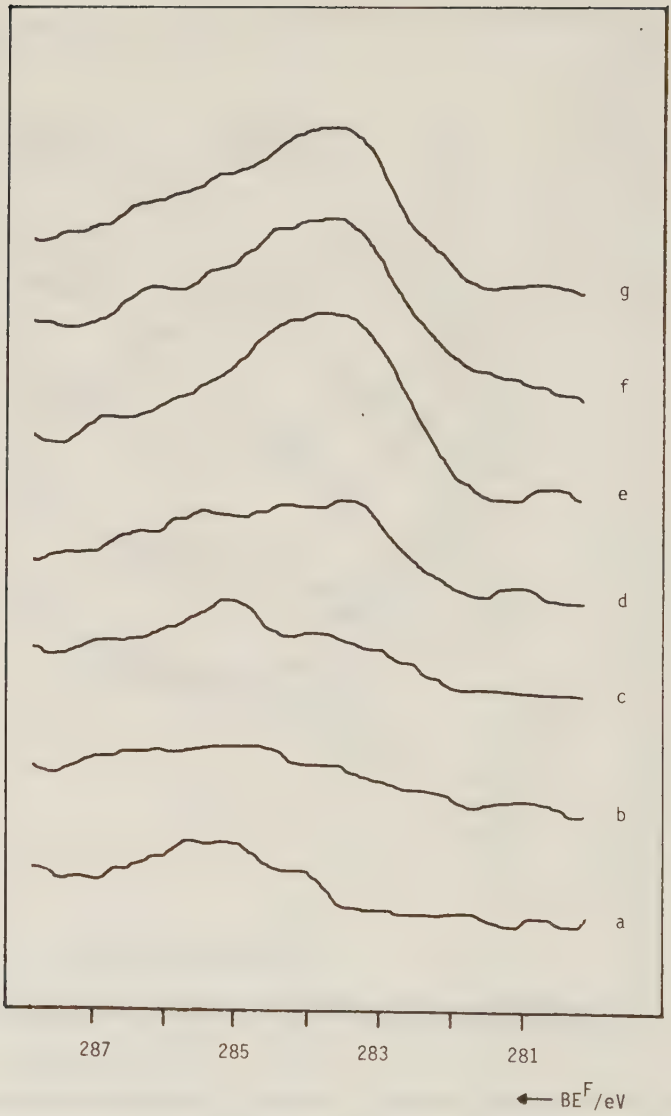
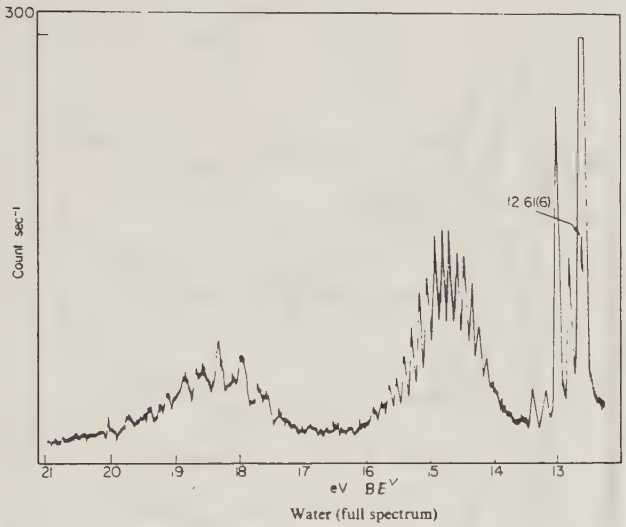


Abb.5.6: XP-C1s-Spektren (Paßenergie 100eV) der Adsorption von Ethylen an einem Fe-Film bei 77K. Aufeinanderfolgende Gaszugaben. Spektrum a: unbelegt (Kontamination,siehe Text); b: 0,1L; c: +0,5L=0,6L; d: +1L=1,6L; e: +5L=6,6L; f: +25L=31,6L; g: +100L=131,6L .



Water (full spectrum)

Abb.5.7: He-I-Spektrum gasförmigen Wassers. (aus /T4/).

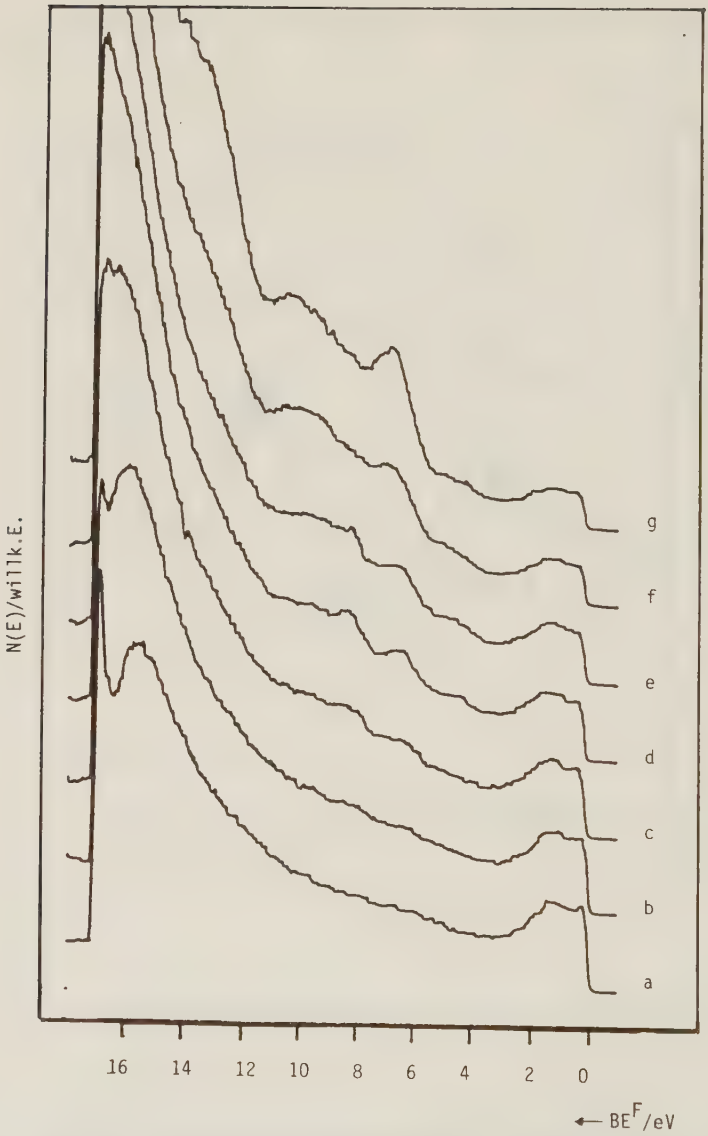


Abb.5.8: He-I-Spektren (Paßenergie 5eV) der Adsorption von Ethylen an einem Ni-Film bei 77K. Aufeinanderfolgende Zugaben.Spektrum a: unbelegt; b: 0,3L; c: +0,7L=1L; d: +5L=6L; e: +20L=26L; f: +120L=146L; g: +150L=296L .

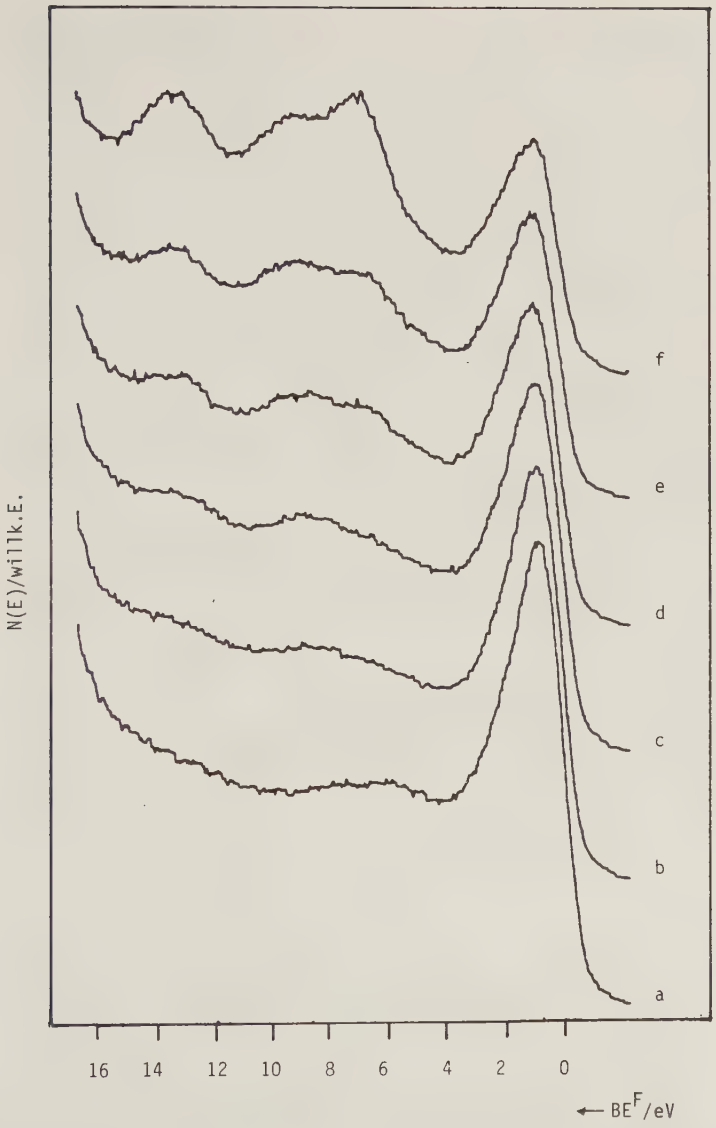


Abb.5.9: He-II-Spektren (Paßenergie 100eV) der Adsorption von Ethylen an einem Ni-Film bei 77K. Aufeinanderfolgende Gaszugaben. Spektrum a: unbelegt; b: 0,3L; c: +0,7L=1L; d: +5L=6L; e: +20L=26L; f: +120L=146L.

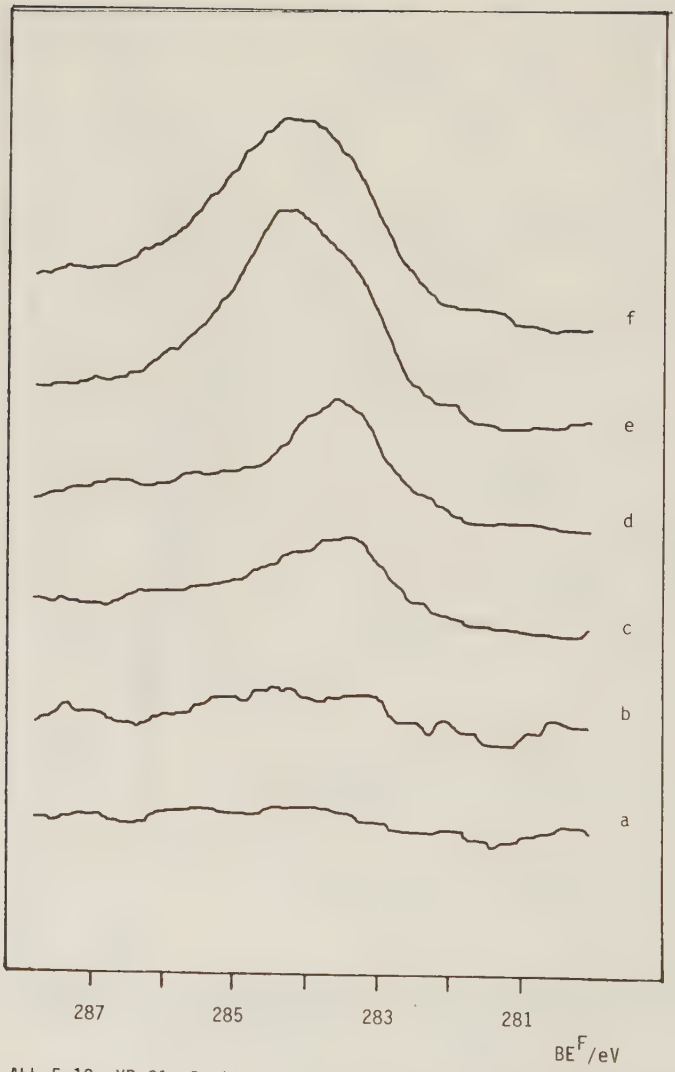


Abb.5.10: XP-C1s-Spektren (Paßenergie 50eV) der Adsorption von Ethylen an einem Ni-Film bei 77K. Aufeinanderfolgende Gaszugaben. Spektrum a: unbelegt; b: 0,3L; c: +0,7L=1L; d: +2L=3L; e: +30L=33L; f: +100L=133L .

5.2.3 UP-Spektren

Aus den UP-Spektren kann Information über den Zustand des adsorbierten Ethylens entnommen werden. Zunächst die Frage, ob das Ethylen molekular (= unzersetzt) oder dissoziativ (in Bruchstücke zerfallend) adsorbiert ist. Man geht i.a. davon aus, daß molekulare Adsorption stattgefunden hat, wenn die Peaks des UP-Spektrums des betrachteten Stoffes in der Gasphase im UP-Spektrum des Systems Adsorptiv-Adsorbens wiedergefunden werden. So sind z.B. die He-I-Spektren von gasförmigem und kondensiertem Ethylen bis auf erklärbare Unterschiede (wie Streuelektronen und Nichtauflösung der Schwingungsbanden beim kondensierten C_2H_4 gleich, siehe Abb. 5.11 und 5.2.

Die He-I- und He-II-Spektren des gasförmigen Ethylens sind in Abb. 5.11 und 5.12 gezeigt. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden betrifft die Anregungswahrscheinlichkeit für Photoelektronenemission aus Molekülorbitalen größerer Bindungsenergie. Das gilt genauso für den Vergleich der He-I- und He-II-Spektren in dieser Arbeit.

Nun zu den Fragen, wie das adsorbierte Ethylen an der Metalloberfläche liegt, ob es seine stereochemische Gestalt verändert hat und wodurch es an das Metall gebunden ist. Fragen dieser Art versucht man u.a. aus der relativen Lage der Peaks zueinander zu beantworten, siehe Kap. 5.2.5 und 5.2.6.

5.2.4 Chemisorptionsmodelle

Tabelle 5.1 enthält eine Literaturübersicht in chronologischer Reihenfolge zur Adsorption von Ethylen an Eisen und Nickel. Die Aussagen der Autoren sind z.T. als Zitate in der Originalsprache wiedergegeben, um den Sinn nicht durch eine Übersetzung ins Deutsche zu verändern.

Die einfachen Vorstellungen zur Chemisorptionsbindung, wie sie noch in der Arbeit von Eastman und Demuth /E2/

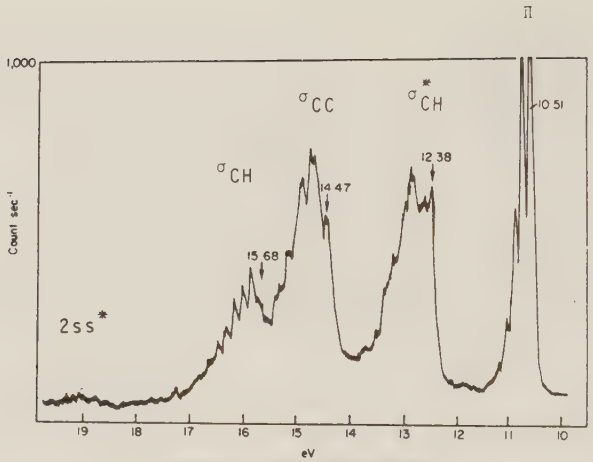


Figure 6.6 Ethylene (full spectrum)

Abb.5.11: Gas-UP-Spektrum (He-I) von C_2H_4 (aus /T4/).
Bindungsenergie bezogen auf das Vakuumniveau.

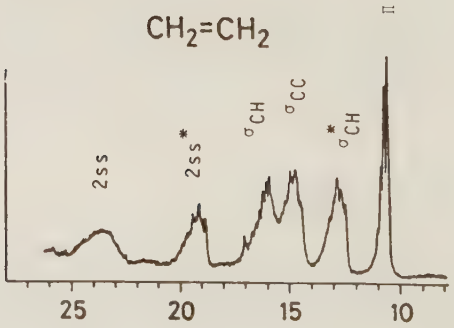


Abb.5.12: Gas-UP-Spektrum (He-II) von C_2H_4 (aus /B14/).
Bindungsenergie bezogen auf das Vakuumniveau.

aus dem Jahr 1974 ihren Niederschlag finden, wurden in der folgenden Zeit korrigiert, revidiert und wichen differenzierteren Aussagen. So nahmen Eastman und Demuth die starken Verschiebungen des π-Orbitals im UPS von chemisorbiertem Ethylen zum Anlaß, eine Wechselwirkung zwischen d-Band des Metalls und π-Orbital des Ethylens für die Chemisorptionsbindung verantwortlich zu machen. Yu et al. /Y2/ versuchten diesen Gedanken zu präzisieren. Man maß die Verschiebungen des π-Orbitals von Ethylen und Azethylen bei molekularer Adsorption an Kupfer, Nickel und Eisen und verglich mit den jeweiligen Adsorptionswärmen. Man erwartete einen Zusammenhang des Inhalts: Je fester die Chemisorptionsbindung, desto größer die Adsorptionswärme und desto größer die Verschiebung des π-Orbitals. Eine solche Beziehung konnte jedoch nicht verifiziert werden. Ein Jahr später diskutierten Brucker und Rhodin die Übernahme des Dewar-Chatt-Duncinson-Modells /D2; C1/ aus der Komplexchemie. Bei diesem Modell -als π-d-Bindung bezeichnet- ist es bis heute geblieben, mit kleinen Abwandlungen je nach Adsorptionsplatz.

Zusammenfassend: Als Chemisorptionsbindung werden diskutiert:

i) Die π-d-Bindung. Man stellt sie sich so ähnlich vor, wie die Bindung zwischen π-Säuren und Übergangsmetallen in organometallischen Komplexen /M4; C2/, d.h. es sind hauptsächlich die π- und π*-Orbitale, welche an der Bindung beteiligt sind. Das π-Orbital übergibt Elektronen an unbesetzte d-Orbitale des Metalls, während das π*-Orbital Elektronen aus besetzten d-Orbitalen übernimmt.

   Die c-c-Doppelbindung wird geschwächt, der Abstand der Kohlenstoffatome voneinander vergrößert sich. Das Molekül ändert seine Gestalt, es bleibt nicht eben.

ii) Die di-σ-Bindung ist Grenzfall der π-d-Bindung bei starker Wechselwirkung zwischen Metall und Ethylen. Durch Rehybridisierung beider Kohlenstoffatome zur sp^3-Konfiguration entstehen zwei "dangling bonds",

Temp.	Platz	Belegung, $\Delta\theta$	Methode	molekular ads.,da...	Chemisorptionsmodell	Lit.,Jahr
110 K	Fe-Film	1;5;10 L O= 0,3eV bei 5L	UPS I 21,2eV	aus UPS, siehe Kap.5.2	kein Modell. "much more work necessary".	/Y2/,1976
98 K	Fe(100)	0,5;2 L O=-0,5eV bei 2L	UPS I 21,2eV	"	diskutiert "Dewar-Chatt-Duncanson"Modell.	/B4/,1977
120 K	Fe(110)	6L	HREELS 2,4eV	es wurden 10 Moden,darunter die C-C-Mode, gefunden.	"triangular adsorption site (u_3-site).Transtwisted configuration.Distortion close to sp^3-hybridization."	/E3/,1982
120 K	Fe(111)	0,5;5;10 L	HREELS 1,2eV	Vergleich mit Moden von C_2H_4-Gas,$C_2H_4Br_2$ und Zeise's Salz $K(Pt(Cl)_3(C_2H_4))$.	"strongly sp^3-rehybridized.Hydrogen-bond-like Fe-H-C multicentre interactions.C-C atoms multiply coordinated to Fe-atoms.Cis-twisted,trans-twisted, untwisted molecules at different adsorption sites."	/S2/,1984

Tabelle 5.1: Literaturübersicht zur molekularen Adsorption. Teil 1.

Temp.	Platz	Belegung $\Delta\theta$	Methode	molekular ads.,da...	Chemisorptionsmodell	Lit.,Jahr
100 K	Ni(111)	1,2 L 0=-0,9eV	UPS I 21,2eV	aus UPS, siehe Kap.5.2	"π-d-bonding",von der beobachteten Peakverschiebung des π- gegen die σ-MO's abgeleitet.	/E2/,1974
100 K	Ni(111) Ni(110) Ni(100)	--	UPS II 40,8eV	"	kein Modell als solches.Konformationsbestimmung./F1/reinterpretieren mit HREELS-Daten von /L2/ neu.	/D3/,1979
150 K	Ni(111)	0,5;3 L	HREELS 4,2eV	Vergleich mit C_2D_4 und $C_2H_4Br_2$.	"rehybridizes close to sp^3-configuration and therefore must be di-σ-bonded to the surface. H-bonded in addition at higher coverages."	/L2/,1979
80 K	Ni(110)	3 L	HREELS 5,0eV	Vergleich mit C_2D_4 und $C_2H_4Br_2$ und /L2/.	"rehybridizes close to sp^3 . The molecule is di-σ-bonded to the Surface.Bonding site similar to that suggested in /E3/"(→Fe(110)) .	/S4/,1984

Tabelle 5.1: Literaturübersicht zur molekularen Adsorption. Teil 2.

welche mit d-Orbitalen des Metalls eine π-Bindung eingehen.

iii) Neben diesen beiden Bindungstypen kann zusätzlich "Wasserstoffbrückenbindung" durch Delokalisiserung des Wasserstoffelektrons ins Valenzband auftreten, besonders auch dann, wenn bei manchen Adsorptionsplätzen ein H-Atom nahe an ein Metallatom zu liegen kommt, wie dies /S2/ diskutieren.

5.2.5 Zur Geometrie des adsorbierten Ethylens

Resultat der Chemisorptionsbindung ist eine Änderung der Gestalt des adsorbierten Moleküls, seiner Konformation. Dadurch ändert sich das gesamte Energieschema, auch Orbitale, die nicht direkt an der Bindung beteiligt sind, verschieben ihre MO-Energielagen und daher auch ihre Peaklagen im PES. Hierauf beruht eine von Demuth /D5/ initiierte Methode, aus den Verschiebungen der σ-MO's die Konformation des adsorbierten Ethylens zu bestimmen.

Ganz ähnlich verhält es sich mit den Eigenschwingungen (Vibrationen) des adsorbierten Moleküls, die sich von denen des freien Moleküls geringfügig unterscheiden. Mit der HREEL-Spektroskopie kann man die Vibrationsfrequenzen messen und daraus Rückschlüsse auf die Konformation ziehen (sp^3-Hybridisierung).

5.2.6 Die "free molecular approximation"-Methode zur Bestimmung der Konformation des chemisorbierten Ethylens

Eine derzeit (letzte Veröffentlichung 1984: /H2/) in der Literatur vertretene Überzeugung lautet dahingehend, daß die σ-MO's im Molekül dazu geeignet sind, die Geometrie des adsorbierten Ethylens zu bestimmen. Die σ-MO's sind stärker lokalisiert als das π-MO und weniger von der Chemisorptionsbindung betroffen.

Bei der sogenannten "free molecular approximation" werden für verschiedene Molekülverbiegungen des gasförmigen (→ free) Ethylens die Energien der σ-MO's neu berechnet. Die so erhaltenen Energieverschiebungen vergleicht man mit den experimentell bestimmten Peakshifts zwischen PES des gasförmigen und des chemisorbierten Ethylens. Bei Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Verschiebung nimmt man dies als Beweis für das Vorliegen der betreffenden Konformation.

In dieser Methode steckt das Postulat, daß sich durch die Chemisorptionsbindung weder die Relaxationsshifts noch die MO-Energien der verschiedenen σ-MO's in unterschiedlichem Maße ändern, daß also unterschiedliche Peakshifts allein auf die Konformation zurückzuführen sind.

Im folgenden wird Schritt für Schritt die Methode erläutert. Die Darstellung folgt im wesentlichen der Veröffentlichung von Felter und Weinberg /F1/.

i) Es wird die formale Beziehung zwischen Verbiegung x_j und Energieänderung y_i des MO's i aufgestellt.

$$y_i = \sum_j m_{ij} \cdot x_j \qquad (5.6)$$

m_{ij} ist hierbei die Empfindlichkeit der Energieänderung des MO's i auf die Verbiegung x_j. Die Matrix m_{ij} wird aus der MO-Theorie erhalten.

ii) Die Verbiegungsfreiheitsgrade müssen sinnvoll eingegrenzt werden. Es können mit He I- oder He II-Strahlung nur die vier σ-MO's 2ss*, σ_{CH}, σ_{CC} und σ_{CH}* (Demuth's Notation) gemessen werden. Um das 2ss-MO zu erreichen, braucht man gefilterte He II-Strahlung /D3/, Synchrotronstrahlung oder Röntgenstrahlung. Diesen maximal fünf Werten (die aus 1s-Elektronen des Kohlenstoffs gebildeten zwei MO's werden nicht einbezogen) stehen wesentlich mehr Verbiegungsmöglichkeiten gegenüber. Eine Auflösung von Gl. (5.6) nach x_j wäre nicht möglich, würde man die Anzahl nicht einschränken. Felter und Weinberg

verzichten auf individuelle Unterschiede zwischen den vier CH-Bindungen. Sie erlauben die Winkelvariationen $\Delta\theta_{CCH}$, $\Delta\theta_{HCH}$, Drehung um die C-C-Achse $\Delta\Phi$, und die Längenvariation d_{CC}. Gleichzeitige Zunahme der Größen $\Delta\theta_{CCH}$, $\Delta\theta_{HCH}$ und Δd_{CC} beschreibt den Übergang vom ebenen Ethylenmolekül zum sp^3-rehybridisierten Molekül. $\Delta\Phi$ beschreibt eine Verdrillung längs der C-C-Achse.

iii) Demuth /D3; D5; D6/ hat eine Matrix m_{ij} für das Ethylen aus der MO-Theorie berechnet und auf das Vakuumniveau bezogene Werte veröffentlicht. Da beim Adsorbat die Relaxationsenergie nicht in der nötigen Genauigkeit bekannt ist -man bezieht auf einen Mittelwert der Lage der σ-MO-Peaks im UPS-, wird diese Unbekannte beseitigt, indem die Energieverschiebungen auf das 2ss*-MO bezogen werden: Tabelle 5.2 enthält diese neuen Werte für die Matrix. Die Ausgangswerte für die Winkel θ_{CCH} und θ_{HCH} sind 120^o, die Länge d_{CC} beträgt 1,134 nm. Die Einheiten der Änderungen betragen: $[\Delta\theta_{CCH}] = 13{,}1^o$; $[\Delta\theta_{HCH}] = 15{,}7^o$; $[\Delta d_{CC}] = 0{,}020$ nm, wobei mit zunehmenden Verbiegungen x_j die Winkel kleiner und der Abstand der Kohlenstoffatome voneinander größer werden. Natürlich hat man nun nur noch drei Gleichungen für vier Unbekannte. Felter und Weinberg verweisen auf Aussagen aus der HREEL-Spektroskopie, um eindeutig die Konformation festzulegen. So gelangen sie zu dem Ergebnis, daß Ethylen an Ni(111) nicht rehybridisiert ist, wie Demuth /D5/ interpretierte, sondern um einen Winkel $\Phi = 39^o$ verdrillt. Die übrigen Werte sind: $\theta_{CCH} = 107^o$, $\theta_{HCH} = 105^o$, $d_{CC} = 0{,}141$ nm. Es wurden Demuth's Meßwerte verwendet und Ibach's Aussage, daß die C-H Streckfrequenz bei der HREEL-Spektroskopie anzeigen kann, ob Rehybridisation vorliegt /I1; I2/.

Um die in dieser Arbeit gemessenen UP-Spektren auszu-

werten, wurden die Peaklagen der MO's bestimmt. In den Abb. 5.13 und 5.14 sind das He-II-Spektrum und das He-I-Differenzspektrum für Adsorption einer Monolage an dem Fe- bzw. Ni-Film jeweils untereinander geplottet. Die Peaklagen sind per Augenschein bestimmt und eingetragen worden. Tabelle 5.3 enthält die Werte sowie Vergleichswerte.

Aus der Lage der Peaks erkennt man zunächst, daß es sich um molekular adsorbiertes Ethylen handelt, denn es finden sich die MO's 2ss*, σ_{CH}, σ_{CC}, σ_{CH}^*, π allesamt wieder, und ihre relativen Energieabstände zueinander entsprechen bis auf wenige Zehntel eV dem Gas-PE-Spektrum. Im He-I-Differenzspektrum des am Fe-Films adsorbierten Ethylens finden sich zwei schwache Schultern bei 7,5 und 10,5 eV, welche auf CO zurückzuführen sind. Auf den ersten Blick erkennt man keine Unterschiede bei Adsorption an den verschiedenen Filmen. Vergleichende Literatur zeigt vor allem bei C_2H_4/ Fe leichte Differenzen. Es dürfte hier ein Einfluß von Filmkontaminationen vorliegen, ähnlich wie ihn Brucker /B4/ an oxydiertem Fe(100) gefunden hat.

Die Auswertung nach der "free molecular approximation"-Methode (ohne Verdrillung), wie von Felter und Weinberg /F1/ beschrieben, führt zu den in der Tabelle 5.3 aufgeführten Zahlenwerten für die Größen, welche die Geometrie des adsorbierten Moleküls beschreiben. Diese Ergebnisse sind mit Vorsicht zu betrachten. Nicht nur, weil es sich hier um Filme handelt, sondern auch wegen der möglichen Peakverschiebung durch Kontamination.

Die in diesem Kapitel 6.2.6 beschriebene Richtung der Interpretation ist durch die neuere experimentell-technologische Entwicklung (→ Synchrotron) ins Abseits geraten. Die gegenwärtige Forschung, welche über das "chemical fingerprinting" hinausgeht, verwendet ARUPS, HREELS, Clusterrechnungen. Dies ist exemplarisch gut in /M3/ beschrieben und dort kann man sich orientieren. Über Ethylenadsorption ist jedoch m.W. nichts weiter erschienen.

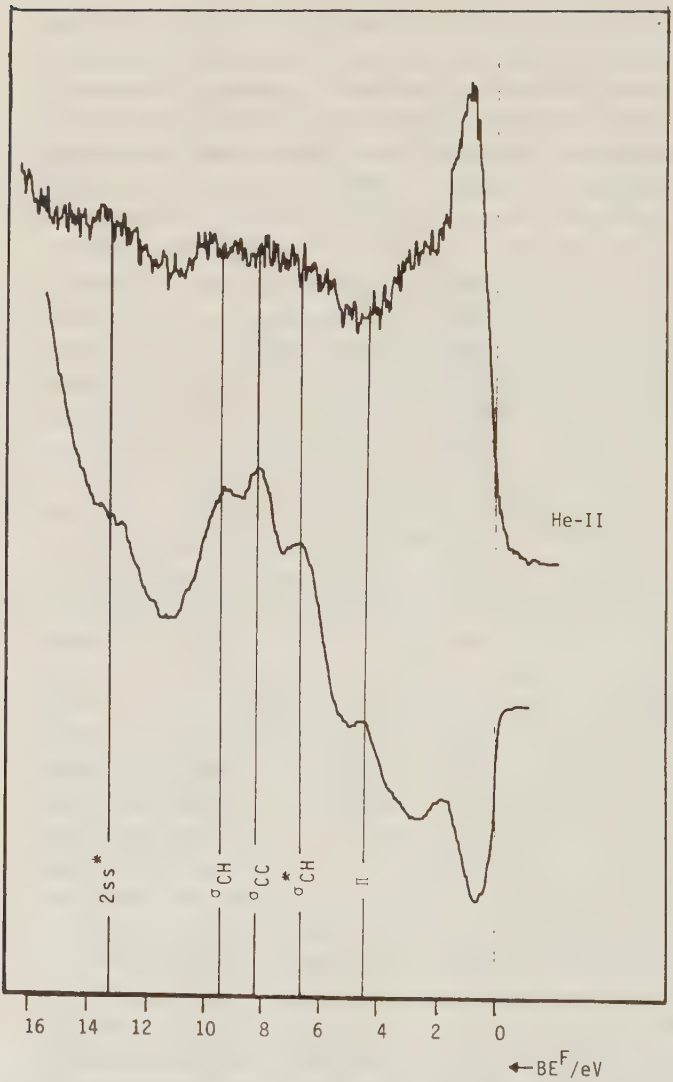


Abb.5.13: He-II-Spektrum (Paßenergie 50eV) und He-I-Differenzspektrum (Paßenergie 5eV) eines bei 77K mit Ethylen belegten Fe-Films (Exposition 5L, d.h. etwa Sättigung).

(Zum Rauschen siehe Kap.2.2 und 2.5. Der He-Druck an P2 betrug für das He-II-Spektrum 3Pa (0.022 Torr) und für das He-I-Spektrum 26Pa (0,2 Torr))

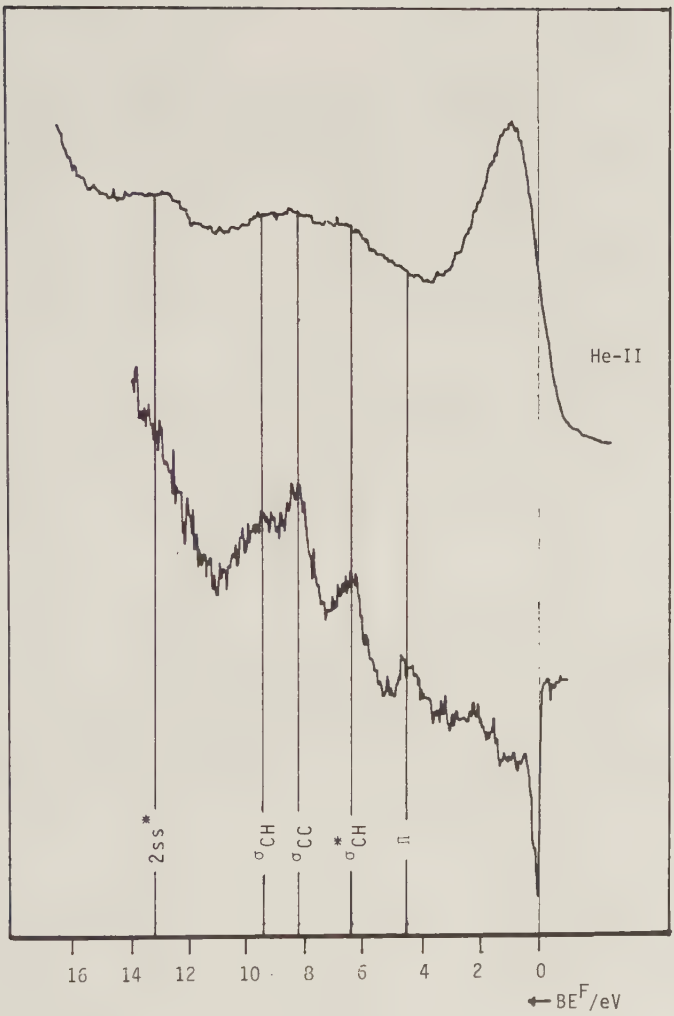


Abb.5.14: He-II-Spektrum (Paßenergie 100eV) und He-I-Differenzspektrum (Paßenergie 5eV) eines bei 77K mit Ethylen belegten Ni-Films (Exposition 5L, d.h. etwa Sättigung).
(Zum Rauschen siehe Kap.2.2 und 2.5. Der He-Druck an P2 betrug für beide Spektren ca. 3Pa (0,022 Torr)).

Tab.5.2: Shift-Matrix (aus /F1/).

C_2H_4 MO shift matrix referenced to 2ss*

σ_i	i	m_{ij}			
		$x_j = \Delta\theta CCH$ $j = 1$	$x_j = \Delta\theta HCH$ $j = 2$	$x_j = \Delta d_{CC}$ $j = 3$	$x_j = \Delta \Phi$ $j = 4$
σ^*_{CH}	1	−0.19	1.13	−0.09	−3.4 (−2)
σ_{CC}	2	+0.23	−0.29	1.36	0
σ_{CH}	3	−1.05	+0.99	1.04	+0.66 (+1.3)
2ss*	4	0	0	0	0

Tab.5.3: UPS-Peaklagen (in eV BE^F) und Berechnung der Konformation.

	an Fe-Film	an Ni-Film	Ablesefehler	an Fe-Film /Y2/	an Fe(100) /B4/	an oxydiertem Fe(100) /B4/	an Ni(111) /D3/	an Ni(100) /D3/	an Ni(110) /D3/	an Ni(100) /H4/
π	4,49	4,49	0,08	4,50	4,50	4,80	--	--	--	4,40
σ^*_{CH}	6,57	6,40	0,13	6,40	6,30	7,00	6,45	6,50	6,40	66,40
σ_{CC}	8,12	8,21	0,08	7,90	8,25	8,75	8,15	8,10	8,05	8,25
σ_{CH}	9,33	9,47	0,13	9,00	9,20	10,00	9,35	9,55	9,35	9,50
2ss*	13,12	13,12	0,25	--	13,00	13,50	12,95	12,90	12,85	12,90
bez. auf 2ss*	⇩	⇩		Differenz Gas		Fe	Ni			
σ^*_{CH}	6,55	6,72		6,40		0,15	0,32			
σ_{CC}	5,00	4,91		4,40		0,60	0,51			
σ_{CH}	3,79	3,65		3,20		0,59	0,45			
$\Delta\theta_{CCH}$						1,4°	6,3°			
$\Delta\theta_{HCH}$						4,4°	8,8°			
d_{CC}						0,14 Å	0,12 Å			
θ_{CCH}						118,6°	113,7°			
θ_{HCH}						115,6°	111,2°			
d_{CC}						1,48 Å	1,46 Å			

5.2.7 XP-Spektren

Eisenfilm (Abb. 5.6):

Es ist die schon im Kapitel 4 besprochene Kontamination mit C bei der Bindungsenergie 285 eV BE^F zu erkennen. Mit wachsender Belegung wächst bei der Bindungsenergie 283,5 eV BE^F der C1s-Peak des molekular adsorbierten Ethylens auf.

Die Spektren sind nicht zuverlässig genug, um die Frage sicher beantworten zu können, ob unterhalb einer Monolage der Schwerpunkt des C1s-Peaks bei kleineren Bindungsenergien, etwa 283,0 eV, liegt. Auch aus Differenzspektren läßt sich dieses nicht herauslesen. Die Spektren wurden mit der Paßenergie 100 eV aufgenommen, was eine Auflösung von 2 eV bedeutet (siehe Kap. 2.5.2). Zudem handelt es sich um stark verrauschte, später geglättete Spektren, bei denen man nicht jeder Biegung im Kurvenverlauf eine Bedeutung zumessen darf.

Nickelfilm (Abb. 5.10):

Bei diesen Spektren fällt -im Gegensatz zu den Beobachtungen beim Fe-Film- ein belegungsabhängiges Verschieben der Lage des C1s-Peaks des adsorbierten Ethylens auf. Bei einer Belegung bis ca. θ = 0,5 (aus C1s-Peakflächeninhalt bestimmt) liegt der C1s-Peak bei der Bindungsenergie 283,5 eV BE^F, nach Erreichen der vollständigen Bedeckung bei 283,9 eV BE^F. Hierfür gäbe es verschiedene Erklärungen:

1. Zerfall des Ethylens. Im Prinzip spricht die niedrige Temperatur von 77 K gegen einen Zerfall. In der Literatur wird jedoch diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen, sofern es sich um eine stark gestörte und saubere Ni-Oberfläche handelt.
2. Reaktion mit Kontaminationssauerstoff. Auch diese Möglichkeit muß in Betracht gezogen werden. Gleichzeitiges Aufnehmen des Kontaminations-O1s-Signals mit dem C1s-Signal gäbe möglicherweise Auskunft über eine Oxidation: Man könnte in diesem Fall gleichzeitig mit der C1s-Verschiebung eine O1s-Verschiebung sehen.

5.3 Die Messungen bei höheren Temperaturen

5.3.0 Zielsetzung

Auch diese Messungen sollten die Brenk'schen Arbeiten ergänzen. M. Brenk fand bei Adsorptionsexperimenten bei 273 K Hinweise auf den Zerfall adsorbierten Ethylens. Mit den von ihm verwendeten Meßmethoden (Massenspektroskopie des Gases über dem Film; Widerstandsänderung des Films beim Belegen; Austrittspotentialänderung des Films beim Belegen) konnten keine Aussagen über die adsorbierten Spezies gemacht werden. Außerdem blieb unklar, bei welcher Temperatur der Zerfall von adsorbiertem Ethylen einsetzt, da die Brenk'schen Versuche nur bei den beiden Temperaturen 77 K und 273 K durchgeführt wurden. Diese Lücken sollten, so war es zu hoffen, mittels der Photoelektronenspektroskopie geschlossen werden können.

Das Kapitel 5.3 ist in Kapitel 5.3a: Literaturübersicht und 5.3b: Messungen unterteilt.

5.3a Literaturübersicht

5.3a.1 Anmerkungen

Tabelle 5.4 ist eine Literaturübersicht in Stichworten. Sie enthält Aussagen zu Zerfall und Reaktion von Ethylen an Eisen- und Nickeloberflächen, welche aus den in der Tabelle angegebenen Artikeln entnommen werden konnten.

Wie schon in der Übersichtstabelle zur Chemisorptionsbindung wurde manches wortwörtlich in der Originalsprache der Veröffentlichung (Englisch) wiedergegeben, um den Sinn der Aussagen nicht durch eine Übersetzung zu verfälschen.

Die Tabelle ist chronologisch geordnet. Neben sauberen Oberflächen wurden auch einige Ergebnisse an mit Sauerstoff oder Kohlenstoff mehr oder weniger stark kontaminierten Oberflächen berücksichtigt.

Die Literatur wurde aus mehreren Quellen recherchiert. Zunächst wurden die Ausgaben Nr. 130 bis heute (d.h. 1982 - 1985) der Zeitschrift Surface Science nach den Schlagwörtern "Eisen" und "Nickel" in Kombination mit "Ethylen" abgesucht. Dort zitierte Literatur wurde dazugenommen (Auf diese Weise gelangt man zu denjenigen älteren Artikeln, die noch nicht überholt sind.).

Es zeigte sich, daß man auf diese Weise eine in sich geschlossene Reihe von Veröffentlichungen zum Thema "adsorbierte Zerfallsspezies an verschiedenartigen Oberflächen" erhält. Das ist wohl nicht weiter verwunderlich, wenn man das Verlegerziel der Zeitschrift Surface Science ansieht: "A Journal devoted to the Physics and Chemistry of Interfaces". Da spielen logischerweise desorbierende Reaktionsprodukte nicht die Rolle wie im Journal of Catalysis.

Um auch Literatur über desorbierende Zerfalls- und Reaktionsprodukte zu erhalten, wurde die institutseigene

Sammlung von Sonderdrucken ab dem Jahr 1982 durchgesehen.

Der aktuelle Stand Ende 1981 ist in Brenk's Arbeit /B3/ enthalten.

Ergänzend dazu war ein Blick in die Bücher /A1/ und /R1/ wertvoll. Zum einen findet sich hier der Stand der Forschung im Jahre 1977, zum anderen werden grundlegende Vorstellungen dargelegt, die so deutlich nicht aus den übrigen Veröffentlichungen hervorgehen.

5.3a.2 Experimentelles I: Versuchsgänge

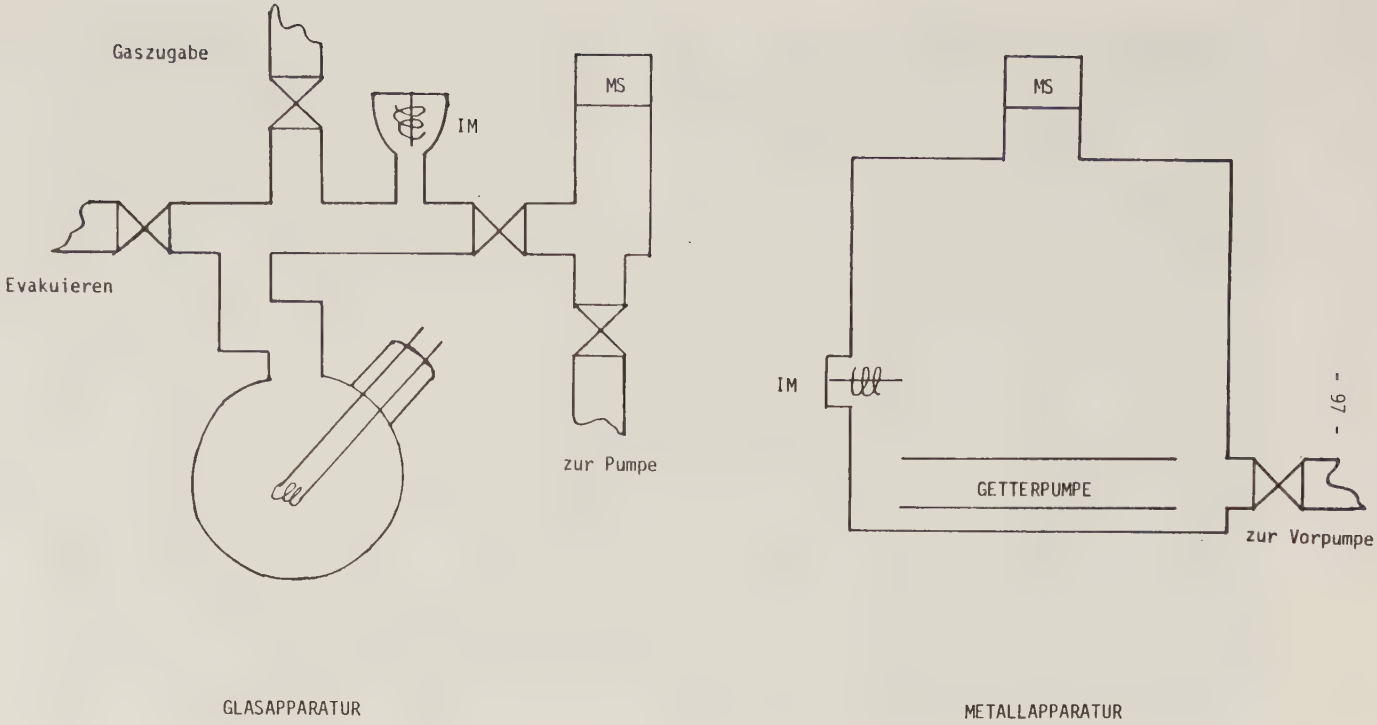
Man kann zwei Typen von Versuchsgängen unterscheiden. Einerseits Adsorption einer gewissen Menge -meist Sättigung, also eine Monolage- von Gas bei tiefen Temperaturen, so daß es unzersetzt chemisorbiert wird, und folgendes Aufwärmen. Andererseits das direkte Aussetzen einer sauberen Oberfläche dem Gas bei Temperaturen oberhalb der Zerfallstemperatur. Im folgenden wird auf diese Versuchsgänge als V1 (Hochheizen) und V2 (Isothermes Belegen) Bezug genommen.

5.3a.3 Experimentelles II: Glasapparatur vs. Metallapparatur

Abb. 5.15 stellt -schematisch- eine typische Glasapparatur einer typischen Metallapparatur gegenüber.

Das Prinzip der Glasapparatur:

Es geht darum, sehr geringe Mengen an Gas in den Reaktionsraum zu führen und von dort abzuleiten, ohne daß das Gas an Metallwänden adsorbiert oder reagiert und ohne daß es durch desorbierendes Fremdgas aus dem Metall verunreinigt wird. Glas sowie Quecksilber sind inert gegen Ethylen und viele andere Gase. Aus diesen Materialien wird auch kein Fremdgas wie z.B. H_2, CO, CO_2 und CH_4 abgegeben. Durch das Ausheizen kann adsorbiertes H_2O



GLASAPPARATUR

METALLAPPARATUR

Abb.5.15: Schematische Gegenüberstellung

entfernt werden. Die Leitungen und der Reaktionsraum einer Glasapparatur bestehen aus Glas, sie sind mittels Glas-Quecksilber-Tauchventilen von Apparaturteilen aus Metall wie z.B. den Evakuierpumpen abtrennbar. Innerhalb des Reaktionsraumes stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht (→ Adsorptionsisotherme) zwischen adsorbiertem und gasförmigem Zugabegas ein. Man kennt die Menge des adsorbierten Gases genau, da alles zugegebene Gas im Reaktionsraum verbleibt und der Druck mit einem Ionisationsmanometer gemessen werden kann. Der schädliche Einfluß des IM's (das glühende Filament gast und zersetzt Zugabegas) kann minimiert werden, indem kurzzeitig gemessen wird. Bei Brenk /B3; B8/ bestand der Reaktionsraum aus einem Glaskolben, auf dessen Innenfläche mittels einer glühenden Drahtwendel, von der Metall absublimierte, Filme aufgedampft wurden. Die geometrische Filmfläche betrug 330 cm^2. Die gesamte Filmoberfläche errechnete sich daraus durch Multiplikation mit einem filmdickenabhängigen sogenannten Rauhigkeitsfaktor.

Das Prinzip der Metallapparatur:

Bei vielen Meßverfahren wie z.B. der PES bewegen sich geladene Teilchen auf Trajektorien, von denen sie nicht abgelenkt werden sollen. Dies könnte in Glasapparaturen durch Aufladungserscheinungen geschehen. Aus diesem Grunde verwendet man Metallapparaturen (= Pumpstände) für LEED, HREELS, PES u.a.. Da Metall gast, müssen Metallapparaturen ständig gepumpt werden. Hier kann sich daher kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen, es können auch keine desorbierenden Reaktionsprodukte angesammelt werden. Die Gaszugabe geschieht, indem die gesamte Apparatur eine Zeitlang einem bestimmten Gasdruck ausgesetzt wird, die Menge adsorbierten Gases ist dabei nicht genau bekannt. Nach dieser Exposure wird das noch in der Apparatur befindliche Zugabegas abgepumpt, danach wird spektroskopiert. Die Probenflächen sind i.a. kleiner als 1 cm^2, vor allem dann, wenn es sich um Einkristalle handelt. Die tatsächlich spektroskopierte Oberfläche ist

meist noch viel kleiner, z.B. ist es bei der PES nur die durch den Analysator auf den Channeltroneingang abgebildete Fläche, deshalb müssen die Proben gar nicht groß sein.

In Metallapparaturen werden adsorbierte Zerfallsspezies spektroskopiert. I.a. werden bei diesen Untersuchungen keine desorbierenden Zerfalls- und Reaktionsprodukte gefunden. Dies hat seinen Grund in der kurzen Zeit, die eine solche Spezies, z.B. CH_4, noch nach ihrer Bildung an der Probenoberfläche bleibt, bevor sie desorbiert. Das Produkt aus gebildeter Menge und Verbleibszeit spielt die entscheidende Rolle für die Intensität in den Spektren und damit für das Erreichen der Nachweisgrenze.

TDS (Temperaturdesorptionsspektroskopie) ist ein in Metallapparaturen äußerst schwieriges Unterfangen. Die Gründe sind:

a) Kodesorption von der Probenhalterung
b) Sofortiges Abpumpen der desorbierten Spezies.

Bei einer Glasapparatur, wie sie M. Brenk /B3; B8/ benutzte, hat man diese Schwierigkeiten nicht. Es ist sogar möglich, die desorbierenden Reaktionsprodukte im Reaktionsraum zu sammeln und so die Nachweisgrenze noch weiter zu senken, ganz abgesehen von der viel größeren Probenoberfläche.

Es gibt Versuche, in Metallapparaturen TDS durchzuführen und dabei diese Probleme zu umgehen. Benziger und Madix /B9/ belegen die Probenoberfläche mittels einer dicht davor angebrachten Düse, so daß Adsorption an der Rückseite des Einkristalls und an der Halterung minimiert wird. Menzel /W1/ schiebt eine Glasrüsselkonstruktion über den Einkristall. Seip et al. /S2/ vertrauen auf gerichtete Desorption und den geringen Abstand zwischen Einkristall und Massenfilter. Ein Sammeln der Desorptionsprodukte ist jedoch in einer Metallapparatur nicht möglich.

5.3a.4 Experimentelles III: einzelne Methoden

Es existieren weit mehr Untersuchungstechniken, als hier angesprochen werden. /R1/ führen 78 Methoden an (S. 269 ff). Hier nur einige Bemerkungen zur Aussagefähigkeit der in der Literaturübersicht angegebenen.

Die Methoden LEED und AES leiden darunter, daß die anregenden Elektronen das System in kurzer Zeit zerstören /L1/. So gesehen, dürften die Ergebnisse von Yoshida an Fe-Flächen eher die Rekonstruktion der Metalloberfläche bei Anwesenheit von Kohlenstoffatomen betreffen als eine echte Zerfallsfolge von Ethylen. AES eignet sich zum Nachweis von Kohlenstoffatomen.

HREELS untersucht Molekülerscheinungen. HREELS wird als die ergänzende Methode zu UPS angesehen. Auch NIS untersucht Vibrationen von Molekülen.

Die Formen der Desorptionsspektroskopie:

LDS und FDS sowie TPRS und IRS verfolgen unterschiedliche Ziele. Beim schnellen Hochheizen bei den zwei erstgenannten Arten soll eine Momentaufnahme der gerade adsorbierten Spezies gewonnen werden. Bei TPRS (Versuchsgang V1) und IRS (Versuchsgang V2) interessiert die Bildung von desorbierenden Reaktionsprodukten in Abhängigkeit von der Temperatur, der Belegung und der Zeit.

Temp.	Platz	Belegung, Versuchsgang	Methode	zerfallen, da...	Zerfallsspezies, Aussagen zum Zerfall	Lit., Jahr
123 K 773 K	Fe(100)	2 L bei 98 K ads.	UPS I	aus UPS, siehe Kap.5.2	CH_2-Fragmente. "only Carbon".	/B4/, 1977
300 K	Fe(111)	100 L bei 300 K ads.	UPS I, XPS	aus UPS, siehe Kap.5.2	"adsorbs irreversibly and dissociatively."	/M2/, 1977
270 K bis 1050K	Fe(110)	1 L	LEED	Die Ergebnisse von Ethylen- und Azetylenadsorption sind im wesentlichen identisch. Man beobachtet eine Abfolge von LEED-Strukturen.	bei 270 K zumindest teilweise zerfallen.	/Y1/, 1978
270 K bis 850 K	Fe(111)					
320 K 400 K 470 K	Fe(110)		FDS	C_2H_2-Desorptionspeak H_2-Desorptionspeak "	C_2H_2 , H_2 .	
370 K 400 K	Fe(111)			C_2H_2-Desorptionspeak H_2-Desorptionspeak		
390 K	Fe(100)	Ads.bei 180 K	TDS	H_2-Desorptionspeak	bei 250 K noch nicht zerfallen, da großer C_2H_4-Desorptionspeak.	/B9/, 1980
180 K bis 400 K			XPS	Änderung des C1s-Signals	bei 400 K karbidischer Kohlenstoff.	

Tab.5.4: Literaturübersicht zum Zerfall.Teil 1.

Temp.	Platz	Belegung,Versuchs-gang	Methode	zerfallen,da...	Zerfallsspezies,Aussagen zum Zerfall	Lit.,Jahr
270 K	Fe(110)	6L	HREELS	Identität von Spektrum mit C_2H_2-HREEL-Spektrum	C_2H_2 , H_2 .Bei 315 K abgeschlossen.	/E3/,1982
250 K	Fe(111)	2 L	HREELS	Schnelle Spektrenänderung.	"rapid decomposition.No intermediates have been detected."	/S2/,1984
ab250K		1;2;6;10 L	TDS	H_2-Desorption	H_2. Bei 200 K Desorption von C_2H_4 , also bei 200 K unzerfallen. Bei kleiner Belegung keine Ethylendesorption,also zerfallen.	
ab300K		0,5;0,7 L		H_2-Desorption		
250 K	Fe(111), koads.O und C.		HREELS, TDS		"coadsorbed O- or C-Atoms inhibited decomposition".	

Tab.5.4: Literaturübersicht zum Zerfall.Teil 2.

Temp.	Platz	Belegung,Vgg.	Methode	zerfallen,da...	Zerfallsspezies,Aussagen zum Zerfall	Lit.,Jahr
230 K	Ni(111)	1,2 L ads.bei 100K	UPS I	aus UPS, siehe Kap.5.2 Gleiches Spektrum bei Ads. bei 300 K .	C_2H_2 .Zerfall beginnt bei 175 K.	/E2/,1974
273 K	Ni(100)	Ads. bei T<115K	ARUPS I	aus UPS, siehe Kap.5.2	keine Aussage:"difficult to interpret at present". Azetylen-bildung kann nicht bestätigt werden.Zerfall beginnt zwischen 170 K und 210 K.	/H4/,1978
200 K bis 500 K	Ni(111)	3 L ads. bei 100K	TDS	C_2H_4-Desorption bei 210 K, H_2-Desorption ab 300 K Vergleich mit H_2-Des. von ads.H_2 und C_2H_2.	Konversion in C_2H_2 bei 200 K	/D1/,1978
230 K	Ni(111)	3 L ads. bei 150K	HREELS	Vergleich mit Spektrum von koads.C_2H_2 und H_2.	"coadsorbed C_2H_2 and H_2".	/L2/,1979

Tab.5.4: Literaturübersicht zum Zerfall.Teil 3.

Temp.	Platz	Belegung,Vgg.	Methode	zerfallen, da...	Zerfallsspezies, Aussagen zum Zerfall	Lit.,Jahr
200 K	Ni(110)	3 L bei 80 K	HREELS	Intensitäts-und Lageänderungen von zugeordneten HREELS-Peaks.	H,"CCH-intermediates".Bei weiterem Aufheizen Z. in CH-Spezies.	/S4/,1984
500 K					atomarer Kohlenstoff.	
150 K	Ni(111), gestuft	0,5;1;3 L bei 150 K	HREELS	Vergleich mit C_2D_4. Identifikation nur teilweise möglich.	M-$CHCH_2$; M-CH .Bei hoher Belegung unzerfallenes C_2H_4.	/L2/,1979
390 K					H , CH .	
120 K	Raney-Nickel	"half of saturation with H_2"	NIS,MS	aus MS aus NIS	Protonenaustausch. keine CH_2-Fragmente. C_2H_4 zerfällt.In Gasphase findet sich etwas C_2H_6 (!) .	/K1/,1985
275 K						
270 K	NiO(100)	200 bis 2100 L bei 200 K ads.	XPS,AES, LEED	aus XPS-C1s-Signal	vollständige Desorption.Kein Zerfall.	/F2/,1985
300 K	reduz. NiO(100)	75 L bei 300K ads.			"weakly adsorbed".	
500 K		175 L bei 500K ads.			Reaktion des C_2H_4 mit NiO: Reduktion.	

Tab.5.4: Literaturübersicht zum Zerfall.Teil 4.

5.3a.5 Diskussion I: Konzept des bindungsbrechenden Adsorptionsplatzes

Die Fülle des experimentellen Materials läßt sich am ehesten ordnen, wenn man das Konzept des bindungsbrechenden Adsorptionsplatzes benutzt: "active site" /A1/. Schon eine Einkristallfläche besitzt mehrere, sich voneinander unterscheidende Adsorptionsplätze, an denen das Ethylen jeweils etwas anders gebunden ist. Der Zerfall adsorbierten Ethylens, also das Brechen der C-H-Bindung und der C-C-Bindung, beruhen auf spezifischen Eigenschaften des Adsorptionsplatzes, d.h. der Adsorptionsplatz bestimmt, mit welcher Aktivierungsenergie (bei welcher Temperatur) Ethylen zerfällt, er bestimmt auch, in welche Spezies es zerfällt.

Legt man dieses Bild zugrunde, so kann man sich folgende Vorstellung machen: Zerfall von chemisorbiertem Ethylen wird am ehesten bei niedrigen Belegungen an sauberen Oberflächen an bestimmten Adsorptionsplätzen beobachtet. Es scheint, als seien ungetemperte Filme oder gestufte Einkristalle (≙ hoch indizierte Kristallflächen) aktiver als die üblicherweise untersuchten Einkristalle. Auch zwischen den Kristallflächen (100), (110) und (111) beobachtet man Aktivitätsunterschiede.

Die tiefsten Zerfallstemperaturen an Nickel werden von /K1/ an Raney-Nickel mit 120 K angegeben, an einem gestuften Ni $\bar{5}(111) \cdot (\bar{1}10)$ Einkristall finden Lenwald et al. Zerfall bei 150 K /L2/.

Bei Eisen wird von Brucker et al. Zerfall an einer Fe(100)-Fläche schon bei 123 K gefunden. Diese Zerfallstemperatur ist sehr niedrig, für die Flächen (110) und (111) beobachtet man Zerfall erst bei ca. 250 K /E3; S2/.

An desaktivierten Oberflächen findet Zerfall erst bei höheren Temperaturen statt /B4; S2/. Desaktiviert heißt zu allererst, daß die ersten Ethylenmoleküle zerfallen, die Bruchstücke desaktivierend wirken und auf dieser desaktivierten Oberfläche weiteres Ethylen unzer-

setzt chemisorbiert.

5.3a.6 Diskussion II: adsorbierte Zerfallsspezies

Beim Zerfall von Ethylen müssen zwei unterschiedliche Bindungen gebrochen werden: die C-C-Bindung und die C-H-Bindung.

Für den Zerfall an Nickel sind die Aussagen der Autoren /L2; S4; K1/ dahingehend übereinstimmend, daß Dehydrierung der frühere Schritt ist. Erst eine teilweise dehydrierte Spezies zerfällt in CH_2, CH und C. Und dieses geschieht erst bei höheren Temperaturen.

Für Eisen liegen keine solchermaßen dezidierten Aussagen vor. Lediglich Seip et al. /S2/ schreiben: Völliges Brechen der C-H-Bindungen geschieht vor oder gleichzeitig mit dem Brechen der C-C-Bindung im Fall des an Fe(111) adsorbierten Ethylens.

5.3a.7 Diskussion III: Reaktionswege

Aus den adsorbierten Spezies entstehen Hydrierungsprodukte, welche desorbieren. Aus zerfallenem C_2H_4 wurde die Bildung von H_2, CH_4 und C_2H_6 beobachtet /B3; B8/. Bildung von längerkettigen Kohlenwasserstoffen konnte im UHV nicht nachgewiesen werden /B3/. Man muß annehmen, daß das desorbierende Ethan durch Hydrierung von adsorbiertem Ethylen entsteht und nicht durch Zusammenfügen zweier CH_3-Adspezies.

An und für sich ist es erstaunlich, daß es nicht zur Bildung von C-C-Bindungen kommt. Sachtler /S6/ betont: "Bei der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer und Tropsch in reduzierender Atmosphäre trägt (nur) ein kleiner Teil der Oberflächenatome wachsende Alkyl-Gruppen, welche durch C^{13}-Markierung und IR-Spektroskopie nachgewiesen worden sind. Den Prozess des Wachsens kann man sich als cis-Einschub von Carben $CH_{2\ ads}$ in eine Metall-Alkyl-

Bindung vorstellen."

5.3a.8 IRS-Ergebnisse von Brenk

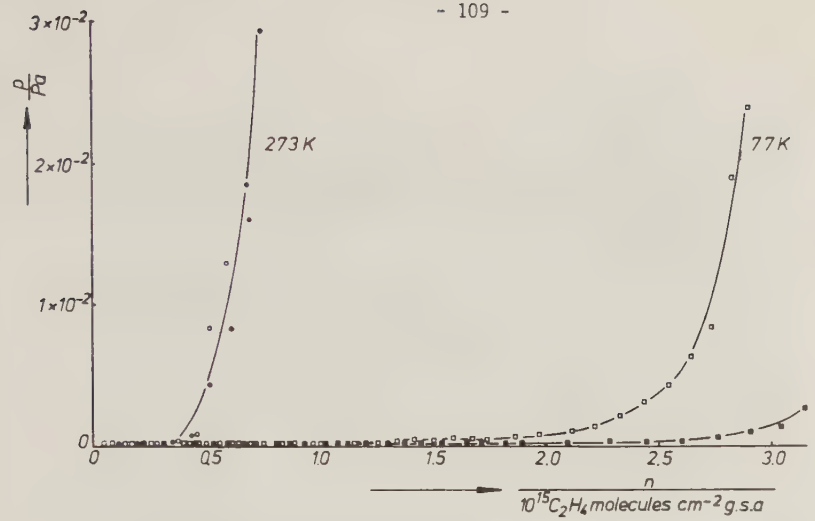
M. Brenk /B3; B8/ hat -an einer Glasapparatur- an den Systemen C_2H_4/ Fe-Film und C_2H_4/ Ni-Film den Versuchsgang V2 bei den Temperaturen 77 K und 273 K ausgeführt. Es wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen, sowie die bei 273 K stattfindende Bildung desorbierender Reaktionsprodukte massenspektroskopisch verfolgt. Abb. 5.16 zeigt die erhaltenen Kurven für den Fall des Nickels aus /B8/. Den Unterschied in der Adsorptionsfähigkeit bei 77 K bzw. bei 273 K (Faktor 4!) erklärt M. Brenk zum einen dadurch, daß er bei 77 K eine Zweilagenadsorption postuliert. Zum anderen besetzt das bei 273 K dissoziativ adsorbierende Ethylen mehr Adsorptionsplätze als molekular adsorbiertes Ethylen, insbesondere wegen der Abspaltung von Wasserstoff. Die These der Zweilagenadsorption stützt er mit dem Verlauf des elektrischen Filmwiderstands. Der Druckanstieg bei 273 K bei der Belegung von ca. $0,5 \cdot 10^{15}$ C_2H_4-Molekülen cm^{-3} g.s.a. wird durch das Umsetzen zugegebenen Ethylens in H_2, CH_4 und C_2H_6 verursacht, wie die Partialdruckanalyse zeigt. Bei 77 K findet kein Zerfall und keine Reaktion statt; der Druckanstieg wird durch zugegebenes Ethylen verursacht, welches nicht mehr adsorbiert werden kann, da der Film vollständig belegt ist.

Bei Eisenfilmen beobachtete M. Brenk /B3/ ein qualitativ gleiches Verhalten. Die Belegungen an dem Punkt, an dem die Adsorptionsisothermen ansteigen, waren $1,6 \cdot 10^{15}$ Moleküle cm^{-2} g.s.a. bei 77 K und $0,9 \cdot 10^{15}$ Moleküle cm^{-2} g.s.a. bei 273 K.

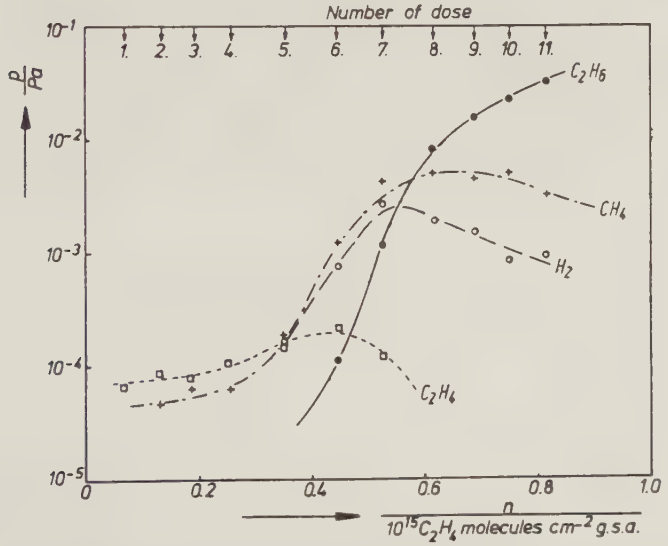
Die Mengen gebildeter Hydrierungsprodukte sind klein. Beim Versuchsgang V2 ist das Verhältnis: zugegebenes C_2H_4 zu erhaltenem C_2H_6 erst im Bereich maximaler Ethanproduktion etwa eins zu eins. Bezogen auf die Gesamtmenge

auf den Film gegebenen Ethylens werden nur etwa 10% - 20% zu Ethan hydriert. Da dies als Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus geschieht (/W1/ sowie /B10/ bei C_2H_2-Adsorption), sollte diese Hydrierung auch beim Versuchsgang V1 (TPRS) festgestellt werden können. Für C_2H_4 als Adsorptiv liegen keine solchen Experimente vor. Im Fall des C_2H_2 als Adsorptiv an einem Fe-Film hat H. Behner /B10/ TPRS durchgeführt. Es zeigte sich, daß auch bei niedriger Anfangsbelegung (etwa die Hälfte der bei 77 K erreichbaren Gesamtbelegung) Ethanproduktion auftritt. Vergleicht man die maximal erreichten Partialdrucke von H_2 und C_2H_4, so sieht es so aus, als ob bei dem Versuchsgang V1 noch weniger Ethan entstanden ist als bei dem Versuchsgang V2. Somit wäre es verständlich, daß bei TDS in Metallapparaturen, wo stets der Versuchsgang V1 ausgeführt wird, in keinem Fall Hydrierungsprodukte nachgewiesen werden konnten.

Wie M. Brenk /B3/ mit detaillierten Untersuchungen am System C_2H_4/ Fe weiterhin zeigen konnte, hängt die Bildungsgeschwindigkeit hydrierter Reaktionsprodukte sehr stark von der erreichten Belegung ab.



Adsorption isotherms; total pressure p against ratio n of ethylene molecules per cm^2 g.s.a. Film 7: ● thickness 16 nm, $T = 273$ K. Film 9: ○ thickness 16 nm, $T = 273$ K. Film 8: □ thickness 13 nm, $T = 77$ K. Film 10: ■ thickness 20 nm, $T = 77$ K



Partial pressures of ethylene (□), hydrogen (○), methane (+), and ethane (●) as a function of coverage n (see text) at 273 K. Film thickness 16.0 nm (film 7). The arrows mark the admissions

Abb.5.16 : Adsorptionsisothermen und IRS-Kurven aus /B8/.

5.3b Messungen

5.3b.1 Anmerkungen zur Interpretation des Zerfalls von Ethylen an Eisen- bzw. Nickelfilmen mittels UPS und XPS

Ziel wäre es, -ähnlich wie in der Infrarotspektroskopie- das Entstehen und den Werdegang einzelner Spezies spektroskopisch zu verfolgen. Dieses hat sich als sehr schwierig herausgestellt. XPS hat lediglich als Nachweismethode für Elemente (ESCA) Eingang in die Routineanalytik gefunden.

Es gibt keinen "Atlas" für die Peaklagen der Zerfallsspezies. Tabelle 5.5 ist ein Versuch in dieser Richtung.

Experimentelle Methoden zum Präparieren bestimmter Spezies sind: Adsorption von Gasen, z.T. bei höheren Temperaturen, so daß sich adsorbierte Zerfallsspezies nur einer Sorte bildet, z.B. Adsorption von H_2. Bei Adsorption von C_2H_4 bei 600 K an Fe bildet sich karbidischer Kohlenstoff. Der Zerfall halogenierten Azetylens ist eine Möglichkeit, CH-Spezies herzustellen.

Für die Datensammlung wurde auch auf die interpretative Zuordnung von UPS-Peaks durch Autoren zurückgegriffen, die den Zerfall von C_2H_2 und C_2H_4 mittels PES untersucht haben.

Geurts et al. /G2/ unternahmen den Versuch, für die Spezies CH, CH_2 und C_2H an Nickel aus Clusterrechnungen zu Peaklagen zu kommen. Sie fanden jedoch keine Übereinstimmung mit Demuth's experimentellen Daten an Ni(111) /D3/.

Die Tabelle darf nicht als "letztes Wort" bezüglich Peaklagen mißverstanden werden. Es handelt sich um eine Auflistung von in der Literatur berichteten Werten, wobei -das liegt in der Natur dieser präparativ und interpretativ sehr schwierigen Sache- auch Fehleinschätzungen vorkommen können. Es soll eine Situation demonstriert werden. Bei der Anwendung der Peaklagenwerte für die Interpretation muß mit Augenmaß vorgegangen werden.

Nun zu den Verfahrensfragen: Das Voneinander-Trennen der Strukturen verschiedener gleichzeitig vorliegender Adsorptionsspezies, das Bestimmen der genauen Lage eines Peaks, sowie Bestimmung von Mengenverhältnissen verschiedener Adsorptionsspezies aus Peakflächen oder Peakhöhen. Hier liegen die größten Schwierigkeiten. Die Peakbreiten adsorbierter Spezies im UP-Spektrum sind groß (~1 eV), und bei XPS hat schon die anregende Strahlung eine Halbwertsbreite von 0,9 eV. Die Spektren sind nicht frei von Rauschen. Bei UPS weiß man nicht genau, was die eigentliche Peakfläche des Adsorbats ist und wo die gestreuten Photoelektronen des Metalls anfangen. Die $1/ E_{kin}$-Transmissionscharakteristik des Analysators verzerrt die UP-Spektren und erschwert den Vergleich mit Spektren, welche mit anderen Analysatortypen aufgenommen worden sind. Speziell beim Aufheizen hoch belegter Filme muß man ein Nebeneinander einer großen Zahl von verschiedenen Adsorptionsplätzen und daher Koexistenz mehrerer adsorbierter Spezies annehmen. Eine Dekonvolution der PE-Spektren scheint darum kaum möglich; es sei denn, man steckte sehr viele Annahmen hinein, was einer Präjudizierung gleichkäme.

Tabelle 5.5: Spezies-Tabelle, Teil 1

Spezies	UPS-Peaklage in eV BE^F	Methode der Speziespräparation	Lit.
C an Fe(110)	4,2		B 12
C_{carb} an Fe(111)	5,9	Adsorption von C_2H_4 bei 600 K	M 2
C(2p) an Fe(111)	5,8	Zerfall von halogenierten KW	M 2
C(2p) an Fe(100)	3	KW-Adsorption bei hoher Temp. oder Sputter-Annealing	B 4
C an Ni(111)	4,2	2 L C_2H_2 adsorbiert und auf 440 K aufgeheizt	D 4
C an Ni-Folie	4,3	Zerfall von chlorierten KW	S 3
CH an Fe(100)	7,5	bei 123 K zerfallenes C_2H_2	B4
Fe-CH-π-bond an Fe(100)	4,9	"	B 4
CH an Ni(111)	7,3 - 8,0	bei 300 K zerfallenes C_2H_2	D 4
CH an Ni-Folie	5,2	Zerfall von chlorierten KW	S3
CH_2 an Fe(100)	7,6	bei 123 K zerfallenes C_2H_4	B 4
CH_2 an Ni-Folie	5,5 - 5,8	Zerfall von chloriertem KW	S 3
zerfallenes (300 K) C_2H_2 an Fe(111)	5,6 - 5,9		M 2
zerfallenes (300 K) C_2H_4 an Fe(111)	5,7 - 5,9		M 2

Tabelle 5.5: Spezies-Tabelle, Teil 2

Spezies	XPS-Peaklage in eV BE^V	Methode der Speziespräparation	Lit.
C_2H_2 gas	C1s bei 291,2 eV	Gas	T 3
C_2H_4 gas	C1s bei 290,7 eV	Gas	T 3
	UPS-Peaklage in eV BE^F		
C_2H_2 an Fe-Film	5,4; 8,7; 10,8; -	molekulare Adsorption	Y 2
C_2H_4 an Fe(100)	5,5; -; 10,7; 12,8	"	B4
C_2H_2 an Ni(100)	-; 8,7; 11; 16,8	"	D 3
C_2H_2 an Ni(110)	-; 8,7; 11,2; 16,4	"	D 3
C_2H_2 an Ni(111)	-; 9,1; 11,3; 16,8	"	D 3
H_2 an Fe-Film	5,5	Adsorption	Y 2 E 1
H_2 an Fe(100)	5,6	"	B 13
H_2 an Fe(111)	5,6	"	B 13
O_2 an Fe-Film	5,5	"	Y 2 E 1
O_2 an Ni-Film	5,3	"	E 2
CO an Fe-Film	7,0; 10,0	"	Y 2
	7,5; 10,7	"	E 1
CO an Ni-Film	7,6; 10,7	"	E 2

5.3b.2 Die XP- und UP-Spektren

5.3b.2.1 Fe-Filme

Die Abb. 5.17 zeigt die C1s-XP-Spektren des Systems C_2H_4/ Fe-Film bei verschiedenen Temperaturen. Es wurde der Versuchsgang V1 beschritten. Die anfängliche Bedeckung war die bei 77 K erzielbare Maximalbedeckung.

Man erkennt die schon in Kap. 4 besprochene Kontamination mit Kohlenstoff beim unbelegten Fe-Film (Spektrum 5.17.a).

Der Vergleich der Spektren 5.17.b und 5.17.g bei 77 K bzw. 293 K offenbart eine Verschiebung des C1s-Signals um 0,7 eV zu geringeren Bindungsenergien hin (Abb. 5.18). Diese Verschiebung setzt bei Temperaturen zwischen 143 K und 183 K ein, wie aus der Änderung der Lage der Wendepunkte der Peakflanke zu entnehmen ist.

Eine wesentliche Abnahme der Signalflächen über den Temperaturbereich 77 K bis 293 K kann nicht festgestellt werden. Die Flächenabnahme beträgt nur ca. 20%.

Beim Versuch einer Interpretation dieser Spektren muß man sich zu allererst vor Augen halten, daß man es u.U. mit einer Überlagerung von C1s-Signalen verschiedener Spezies zu tun hat, die aufgrund der großen Peakbreite und der geringen energetischen Abstände untereinander nicht zu trennen sind. So gesehen, ist das beobachtete Verschieben auf das Hochwachsen der C1s-Signale von Zerfallsspezies zurückzuführen. In dem Maße, wie die betreffende Spezies mengenmäßig zunimmt, wächst auch der zugehörige Peak bei seiner charakteristischen Peaklage hoch.

Für diese Erklärung, daß also das beobachtete Verschieben Zeichen des Zerfalls des C_2H_4 ist, möglicherweise bis hin zum karbidischen Kohlenstoff, sprechen verschiedene Punkte:

1. Die Lage des Peaks bei 293 K entspricht recht genau der Lage, die für karbidischen Kohlenstoff in der Literatur angegeben wird /B5; M2/.

2. Die Richtung der Verschiebung, nämlich hin zu kleineren Bindungsenergien, folgt Steinbach's /S3/ Beobachtungen an CH_n-Spezies (Zerfall von CHCCl und CH_2HCl an Kobalt und Nickel), wenn auch die dort festgestellten Bindungsenergieunterschiede größer sind.
3. Die weiter oben in Kapitel 5.3b.1 besprochenen Gedanken zur unterschiedlichen Relaxationsenergie verschiedener adsorbierter Spezies sprechen dafür, das Verschieben als Zeichen des Brechens von C-C-Bindungen zu interpretieren.

Es erscheint schwierig, die Frage zu beantworten, ob es aus den Spektren herauszulesen ist, daß Acetylen als dehydrierte Spezies in größerem Umfang gebildet worden ist, bevor das Brechen der C-C-Bindungen einsetzt. M.Pirner /P2/ fand den Wert von 284,0 eV $\pm$0,2 eV für die C1s-Bindungsenergie molekular (77K) an einem Fe-Film adsorbierten Acetylens. Mason /M2/ findet für bei 300 K an Fe(111) adsorbiertes C_2H_2 den Wert 283,8 eV BE^F und für C_2H_4 den Wert 282,8 eV BE^F. Das Ethylen ist bei dieser Temperatur zerfallen. Die C1s-Bindungsenergien (relativ zum Vakuumniveau) der Gase sind: Ethylen: 290,7 eV und Acetylen: 291,2 eV. Acetylenbildung sollte also eher ein Peak-Verschieben in der gegensätzlichen Richtung, zu höheren Bindungsenergien hin, bewirken. Ein Umwandeln von C_2H_4 in gleichzeitiges Vorliegen von dehydriertem, zerfallenem und unzerfallenem Ethylen würde sich in einer Änderung der Form des gesamten C1s-Signals bemerkbar machen, insbesondere in einer Verbreiterung. Jedoch sind die Spektren nicht rauschfrei genug, um dieses sicher feststellen zu können.

Die Abb. 5.19 zeigt die He-II-Spektren des Systems C_2H_4/ Fe-Film bei verschiedenen Temperaturen. Es wurde der Versuchsgang V1 beschritten. Die Bedeckung war die bei 77 K erreichbare Maximalbedeckung.

Zwischen 155 K und 185 K verändert sich das Spektrum in einer Art und Weise, die nicht durch Desorption erklärbar ist. Es muß sich um einen Zerfall handeln. Bei 210 K wird das Bild von einem einzigen Peak bei 5,9 eV BE^F

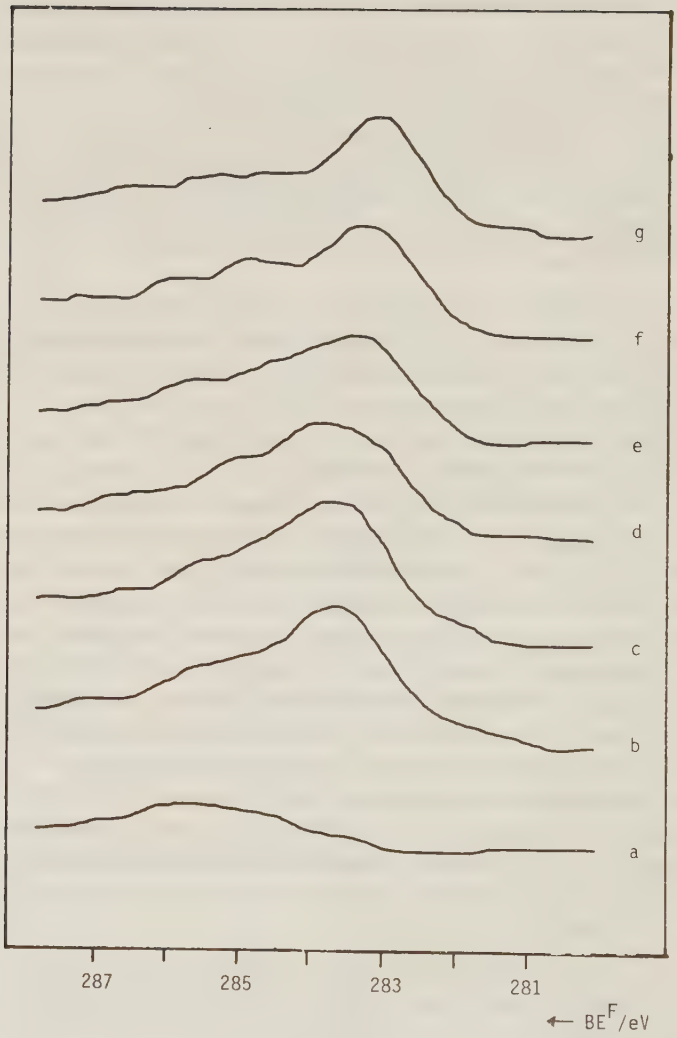


Abb.5.17: XP-C1s-Spektren (Paßenergie 50eV) zum Zerfall von Ethylen an einem Fe-Film. Adsorption bei 77K (6L) und Hochheizen. Spektrum a: unbelegt; b: 6L bei 77K; c: 143K; d: 183K; e: 213K; f: 252K; g: 293K .

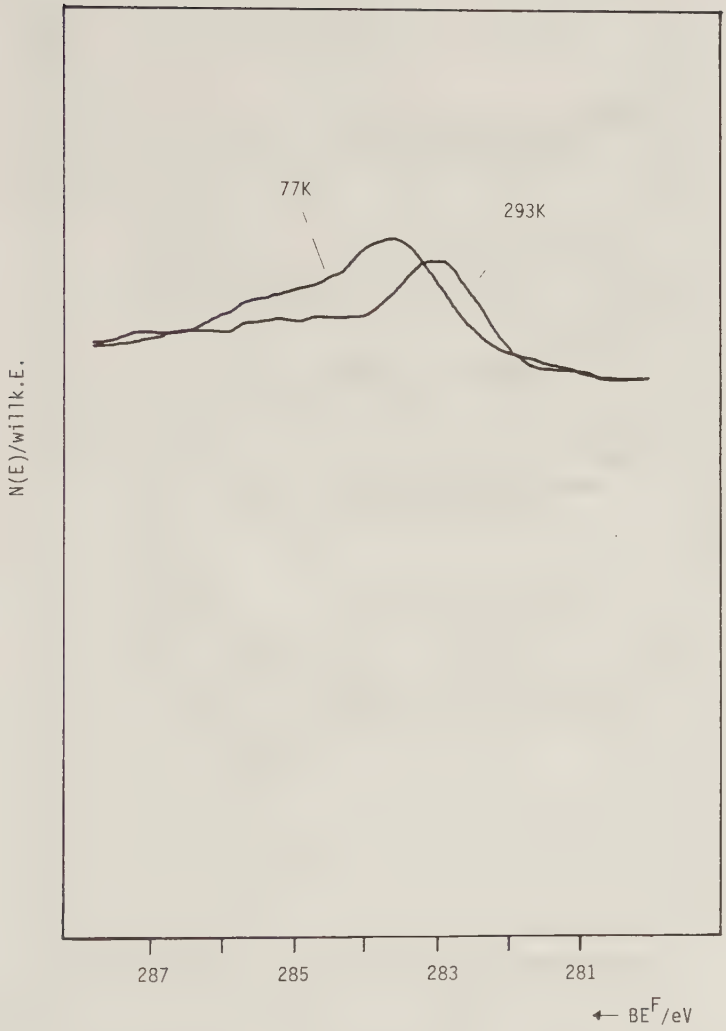


Abb.5.18: Vergleich der XP-C1s-Spektren bei 77K und 293K aus Abb.5.17. (Der Untergrund inelastisch gestreuter PE's ist gezeigt,vgl. Abb.4.4 und Kap.3 sowie Abb.1.1)

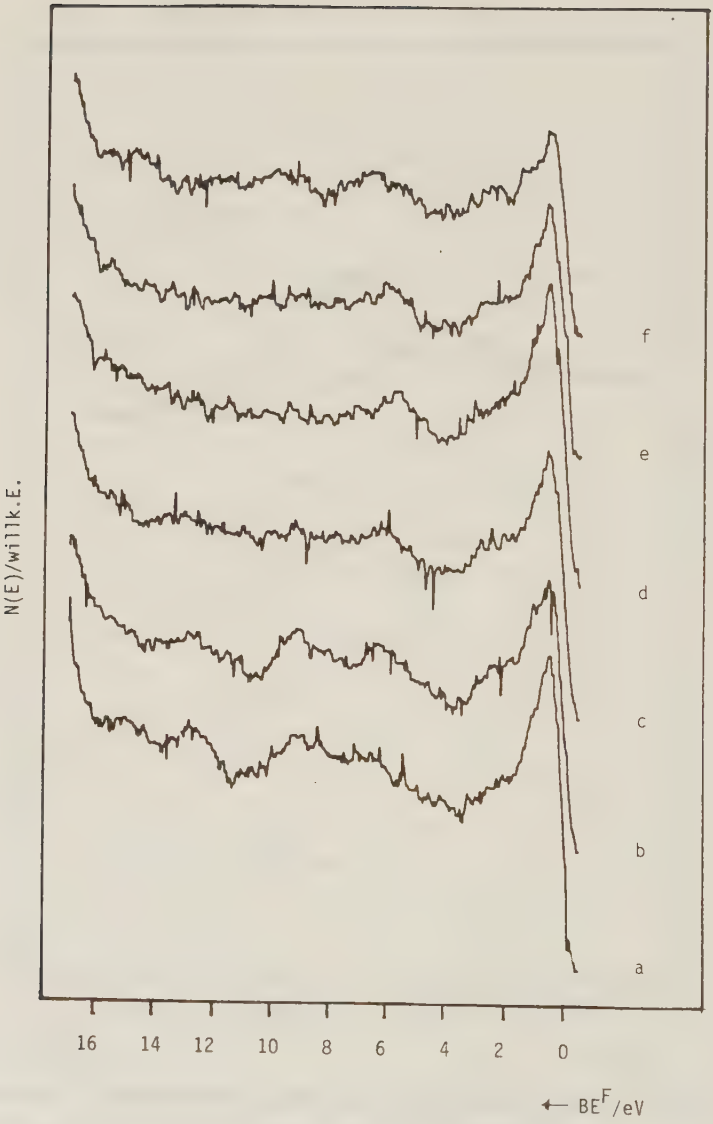


Abb.5.19: He-II-Spektren (Paßenergie 20eV) zum Zerfall von Ethylen an einem Fe-Film. Adsorption bei 77K (1L) und Hochheizen. Spektrum a: 77K; b: 155K; c: 185K; d: 210K; e: 233K; f: 263K .

beherrscht. Bei weiterer Temperaturerhöhung fällt die Emission aus dem Valenzband und es wachsen Peaks bei 3,1; 7,1; 10,2 und 15 eV heraus.

Identifiziert man den Peak bei 5,9 eV im Spektrum 5.19.d als adsorbierten Wasserstoff, so würden die Spektren 5.19.a bis 5.19.d Dehydrierung anzeigen. Der H-Peak wächst ab Spektrum 5.19.b aus der Flanke des Peaks bei 6,5 eV heraus.

Das Fallen der Valenzbandemission könnte auf die Ausbildung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen, insbesondere dem Entstehen karbidischen Kohlenstoffs, zurückzuführen sein.

Andere Interpretationen sind nicht ausgeschlossen. Die Frage nach Existenz oder Nichtexistenz von C_2H_2 als Zwischenprodukt beim Zerfall ist aus den UP-Spektren infolge ihrer Komplexität nicht zu beantworten.

5.3b.2.1 Ni-Filme

Die Abb. 5.20 zeigt die XP-C1s-Spektren des Systems C_2H_4/ Ni-Film bei verschiedenen Temperaturen. Die anfängliche Bedeckung war die bei 77 K erreichbare Maximalbedeckung.

Man beobachtet dasselbe Verschieben des C1s-Signals wie bei den Spektren mit Fe als Adsorbens. Weder zu der dort gebrachten Beschreibung noch zu der Interpretation läßt sich etwas hinzufügen. Der einzige Unterschied betrifft die in diesem Fall größere Abnahme der Signalfläche, siehe Abb. 5.21. Er beträgt ca. 40%.

Ein bei 77 K hergestellter Film wurde bis 150 K aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde er einer Exposure von 5 L ausgesetzt. Abb. 5.22 zeigt das erhaltene He-II-Spektrum, sowie die Spektren, welche beim nachfolgenden Hochheizen aufgenommen wurden.

Offensichtlich fand Zerfall schon bei 130 K statt. Es wurde nur eine geringe Menge C_2H_4 adsorbiert. Man

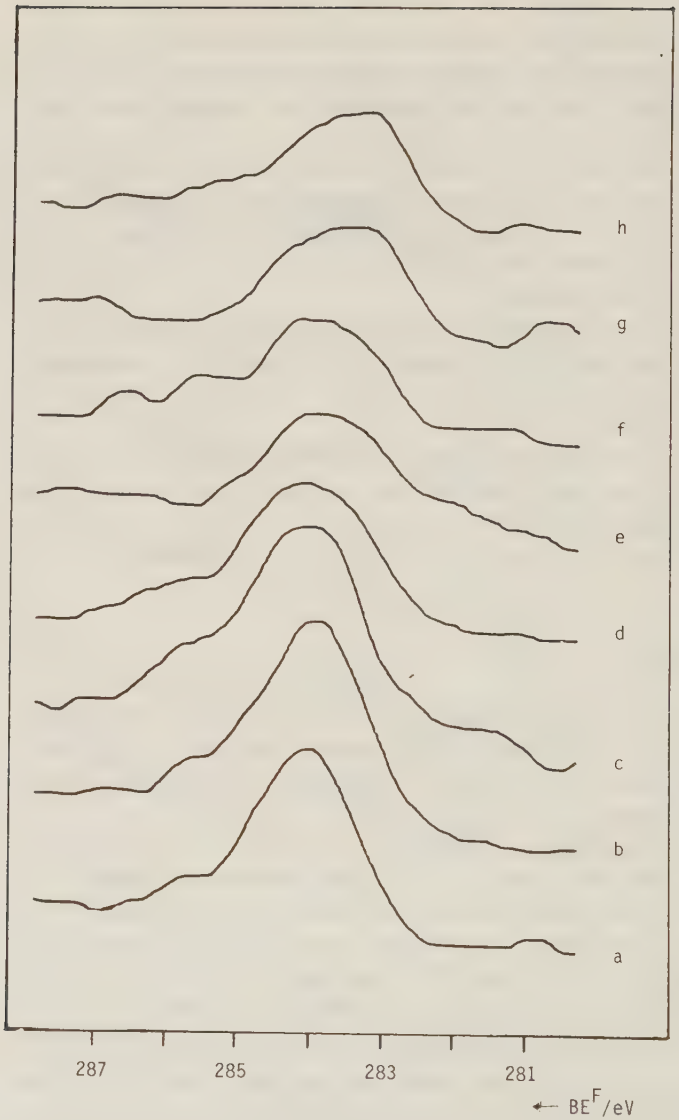


Abb.5.20: XP-C1s-Spektren (Paßenergie 100eV) zum Zerfall von Ethylen an einem Ni-Film. Adsorption bei 77K (5L) und Hochheizen. Spektrum a: 5L ads. bei 77K; b:123K; c: 158K; d: 183K; e:195K; f: 213K; g:253K; h: 290K .

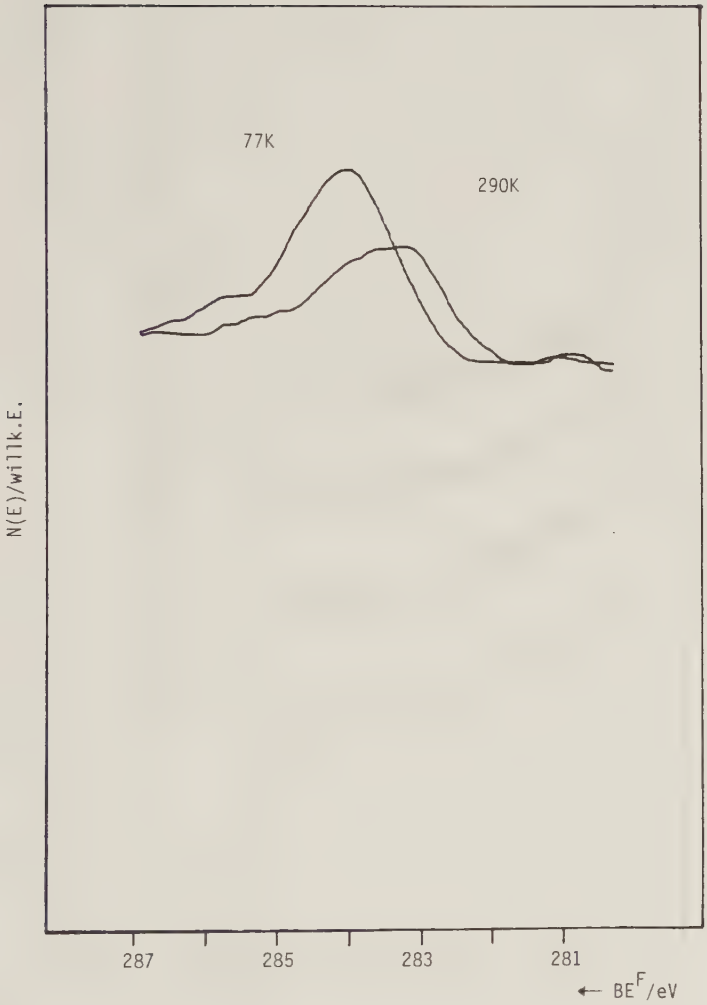


Abb.5.21: Vergleich der XP-C1s-Spektren bei 77K und 290K aus Abb.5.20. (Der Unergrund inelastisch gestreuter PE's ist gezeigt, vgl.Abb.4. und Kap.3 sowie Abb.1.1)

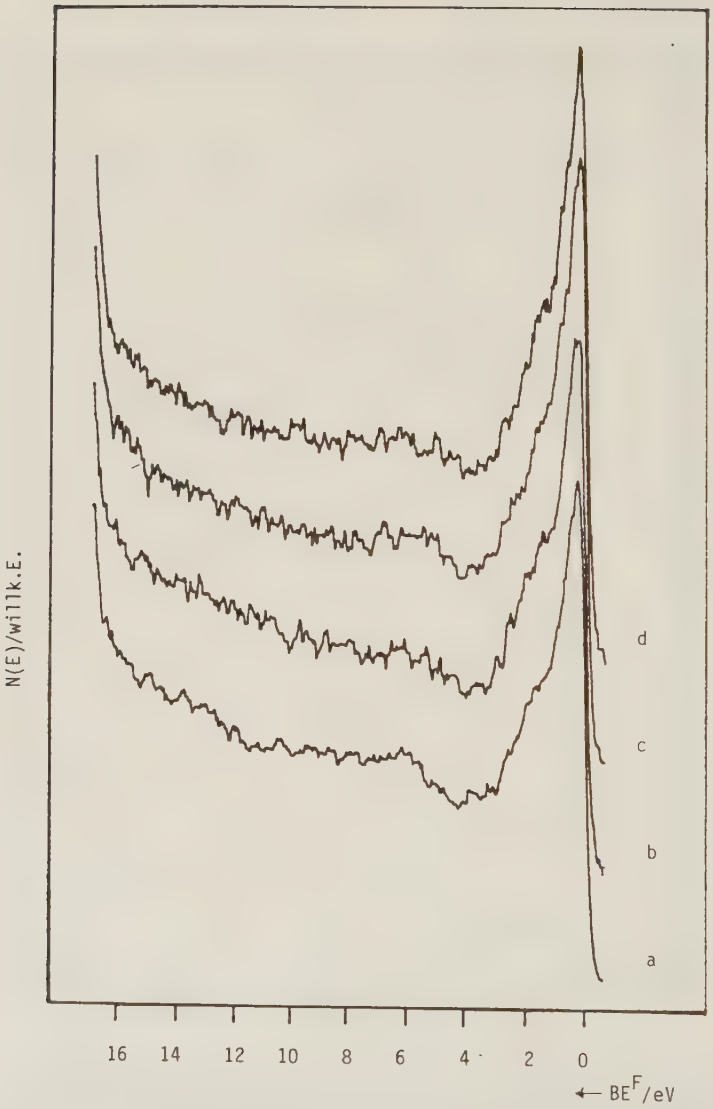


Abb.5.22: He-II-Spektren (Paßenergie 50eV) zum Zerfall von Ethylen an einem Ni-Film. Adsorption bei 130K (5L) und Hochheizen. Spektrum a: 130K; b: 213K; c: 260K; d: 268K .

kann lediglich drei schwache Buckel bei 6,2 eV, 9,5 eV und 13,5 eV ausmachen. Es besteht eine Ähnlichkeit dieses Spektrums 5.22.a mit dem 185 K-Spektrum 5.19.c aus Abb. 5.19.

Weiteres Aufwärmen bis 213 K führt erkennbar zum Verschieben des Peaks bei 6,5 eV zu 6 eV hin, was als Emporwachsen eines H-Peaks bei 5,5 eV interpretiert werden kann. Alle anderen Strukturen ebnen sich ein.

Die geringere Anfangsbelegung -verglichen mit den Spektren des Systems C_2H_4 an Fe- könnte ein Grund dafür sein, daß die Strukturen in den Spektren so wenig ausgeprägt sind und daß ein Fallen der Emission aus dem Valenzband nicht deutlich in Erscheinung tritt.

Bezüglich der Bildung von Acetylen ist von den Spektren her keine Stellungnahme möglich.

5.3b.3 Diskussion

Desorption:

Die XP-C1s-Peakflächen sind ein lineares Maß dafür, wieviel Kohlenstoff sich an der Filmoberfläche befindet. Wenn durch Desorption von C_2H_4 und C_2H_2 oder den Reaktionsprodukten CH_4 und C_2H_6 die Menge des Kohlenstoffs in dem Adsorbat geringer wird, verkleinert sich die Peakfläche in gleichem Maß.

In dieser Arbeit wurde beim Fe-Film eine Peakflächenverkleinerung um 20% und beim Ni-Film um 40% gefunden, wenn man die Spektren bei 77 K und bei 273 K miteinander verglich (Abb. 5.18 und 5.21).

M. Brenk /B3/ fand bei diesen Temperaturen Maximalbedeckungen von:

Fe, 77 K: $1.6 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}
273 K: $0,9 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}

Ni, 77 K: $2,5 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}
273 K: $0,7 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}

Diese Werte wurden aus Adsorptionsisothermen erhalten. Es besteht ersichtlich eine Diskrepanz zwischen Brenk's Ergebnissen und den in dieser Arbeit erhaltenen Resultaten. Diese Diskrepanz könnte verschiedene Ursachen haben:

Erstens: Die von M. Brenk hergestellten Filme unterscheiden sich in ihrer temperaturabhängigen Adsorptionsfähigkeit von den in dieser Arbeit verwendeten Filmen aus Gründen der unterschiedlichen Herstellung: Die Brenk'schen Filme waren bei 77 K auf Glas aufgedampft worden und anschließend 1 h bei 353 K getempert worden.

Zweitens: Die von M. Brenk postulierte Mehrschichtenadsorption ist in der ständig evakuierten Metallapparatur nicht stabil, da sich hier -im Gegensatz zur Glasapparatur- kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Ethylen in der Gasphase und schwach gebundenem Ethylen aus einer zweiten Adsorptionsschicht ausbildet (siehe Kap. 5.3a.3).

Drittens: Der von M. Brenk bei 273 K beobachtete Druckanstieg bei den betreffenden Belegungen ist nicht darauf

zurückzuführen, daß die rechnerische Adsorptionskapazität für C_2H_4 erreicht ist. Hiermit wäre folgendes gemeint: Bei Adsorption unterhalb der Zerfallstemperatur ist die Bedeckung im einfachsten Fall proportional dem Faktor exp(-Desorptionsaktivierungsenergie/k_BT) (/W2/). Bei höheren Temperaturen nimmt daher der Bedeckungsgrad des Adsorbens (im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase) ab. Dies spiegelt sich in der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisothermen wider. Verfolgt man die Adsorptionsisothermen der Systeme C_2H_4/Fe-Film bzw. -/Ni-Film zwischen den Temperaturen 77K und 150K und bestimmt so die Desorptionsaktivierungsenergie, so läßt sich eine rechnerische Adsorptionskapazität der Filme bei 273K für den Fall molekularer Adsorption bestimmen. Unter der Annahme, die Desorptionsaktivierungsenergie sei konstant. hängt die rechnerische Adsorptionskapazität bei 273K mit derjenigen bei 77K nur über den Faktor exp(-273/77)$\approx$0,7 zusammen. Die Belegung bei 273K müßte das 0,7-fache der Belegung bei 77K sein. Diese Belegung ist offensichtlich nicht erreicht. Vielmehr besetzen zerfallene Ethylenmoleküle -also die Zerfallsprodukte- mehr Adsorptionsplätze als unzerfallenes Ethylen. Der Begriff "Belegung" hätte also beim Zerfall eine andere Bedeutung als bei der molekularen Adsorption. Weiterhin bewirkt diese dissoziative Adsorption eine Vorbelegung des Films mit Zerfallsprodukten. Neu hinzukommendes Ethylen findet vor allem ein großes Angebot an adsorbiertem Wasserstoff vor. Die Aktivierungsenergien für das Brechen der C-C-Bindung und das Hydrieren sind bei 273K überschritten. Es kommt zu Bildung von Methan und Ethan. Diese Gase desorbieren, da sie kleine Desorptionsaktivierungsenergien besitzen.

Kritische Würdigung der Interpretation von XP- und UP-Spektren:

Wie sich zeigte (s.o.), lassen sich aus den Spektren wenige Fragen klar beantworten. Bei den XP-Spektren sind die Verschiebung und die Peakflächenverkleinerung interpretierbare und unbestreitbare Fakten. Bei den UP-Spektren kann eigentlich nur ausgesagt werden, bei welcher Temperatur kein Spektrum molekular adsorbierten Ethylens mehr vorliegt.

Eine Auflösung der Spektren (XPS und UPS) in Spektren von Zerfallsspezies ist im Grunde genommen nicht möglich. Die Ursachen hierfür sind die großen Peakbreiten, die geringen Lageänderungen und das ungünstige Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei den Spektren, wodurch eine Dekonvolution zu einer willkürlichen Interpretation wird.

Abb.5.23 zeigt publizierte UP- und XP-Spektren zum Zerfall des Ethylens an Eisen- und Nickeloberflächen. Auf den ersten Blick fällt die Vielfalt der Spektren ins Auge. Es sind wenig Gemeinsamkeiten zu erkennen.

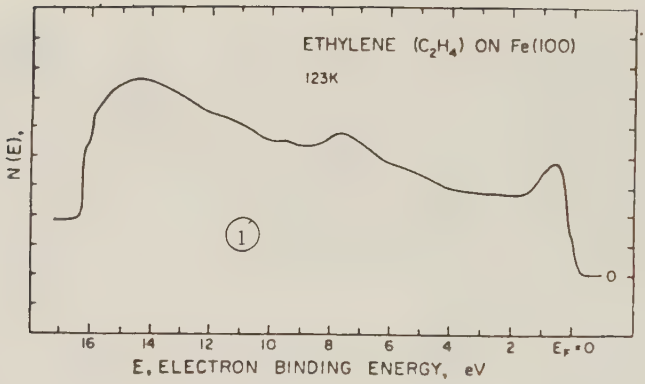
Eine Erklärung für die so verschiedenartig aussehenden Zerfalls — Spektren aus der Literatur wäre möglicherweise in den jeweils quantitativ unterschiedlichen Spezieszusammensetzungen des Adsorbats zu suchen. Hierzu folgende Überlegungen:

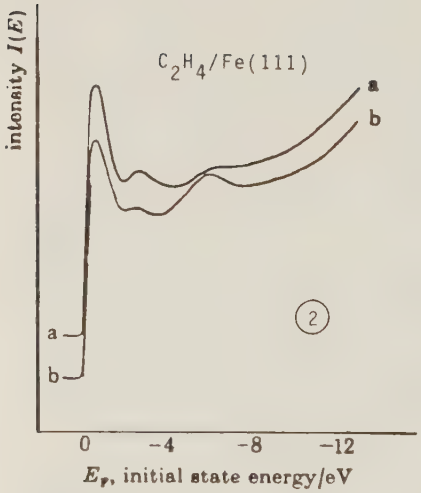
1. Es muß davon ausgegangen werden, daß es sich um reproduzierbare Spektren handelt - wenigstens beim jeweiligen Autor. Somit müssen die Unterschiede auf Unterschiede in der Natur des Adsorbens (chemische Natur: Fe bzw. Ni; Oberflächenstruktur: Film, Einkristall, durch Stufen und Gitterfehler gestörte Fläche; Kontamination), auf Unterschiede in der Versuchsführung (V1 - V2; Größe der Belegung; Aufheizgeschwindigkeit bei V1; Temperatur des zugegebenen Ethylens) und auf Unterschiede im Experimentellen (Strahlungsintensität; Analysatortyp; Einfalls- und Ausfallswinkel der Strahlung bzw. der PE) zurückzuführen sein.

2. Es finden sich auf den zweiten Blick doch gemeinsame Strukturen bei den Zerfalls-Spektren. Die dem Acetylen zugeordneten Peaks bei 5eV; 9eV; 11eV (Spektrum 5.23b(2)) lassen sich in den Spektren von Horn (5.23b(1)c) und Brucker (5.23a(1)) wiederfinden. Bleibt man bei dieser Hypothese, so Könnte man das Brucker´sche Spektrum als koadsorbiertes Acetylen, Wasserstoff (bei 5,5eV) und CH_n-Spezies (bei 7,5eV) erklären. Beim Horn'schen Spektrum läge neben Acetylen noch unzerfallenes Ethylen vor, wogegen Spektrum 5.23b(2) vollständig in Acetylen dehydriertes Ethylen zeigt. Die Mason'schen Spektren (5.23a(2) und(3)) müßten Spektren vollständig in H, C und CH_n zerfallenen Ethylens sein.

Die C1s-XP-Spektren von Benziger (5.23c(1)) und Mason (5.23c(2)) differieren nicht voneinander. Mason's Spektrum läßt sich zwischen die Spektren a und b der Benziger'schen Spektren einordnen. (Man berücksichtige die verwendeten Referenzlagen des Fe $2p\frac{3}{2}$-Peaks: Benziger 707,0eV und Mason 706,6eV). Insgesamt gesehen. zeigen die Spektren fortschreitenden Zerfall bis zum Kohlenstoff C, welcher ab 400K beginnt, in das Adsorbens einzudiffundieren (Intensitätsabnahme). Die Doppelpeakstruktur (5.23c(1)a) bei 200K deutet Vorliegen mehrerer Adsorptionsspezies an. Auch das Mason'sche Spektrum zeigt aufgrund seiner Breite (HWB=3eV), daß bei 300K neben C noch andere Adsorptionsspezies vorliegen müssen. Erst bei Temperaturen über 400K scheint der Zerfall in C-Spezies abgeschlossen zu sein (5.23c(1)c,d), wie aus der HWB von weniger als 1,7eV zu vermuten ist.

Stellt man die Frage, wieso es zu diesen unterschiedlichen Zerfallsspezieszusammensetzungen kommen kann, so sollte man insbesondere der Versuchsführung Beachtung schenken. Wie in Kapitel 5.3a aufgezeigt, lassen sich die Versuchsgänge V1 und V2 unterscheiden. Zunächst muß festgestellt werden, daß sie nicht äquivalent sind: Adsorption von C_2H_4 bei 77K und Aufheizen auf 300K (V1) ergibt nicht selbstverständlicher-





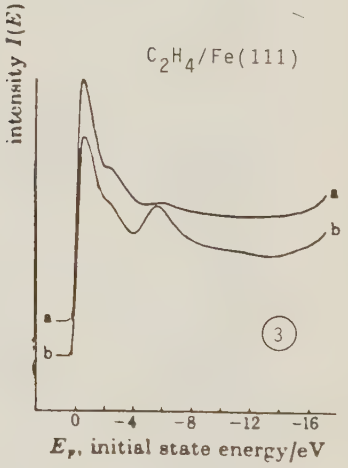
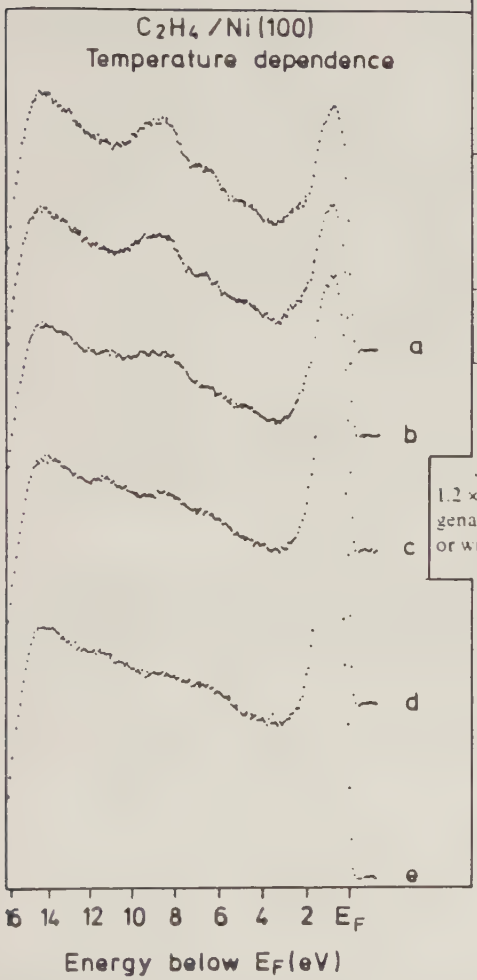
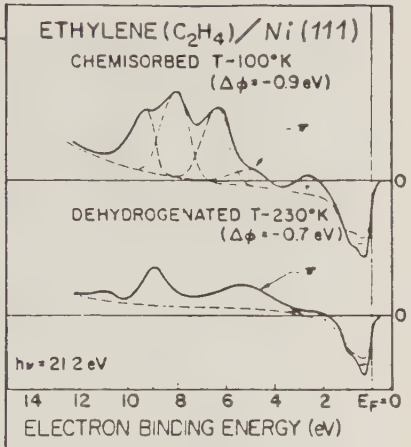


Abb.5.23a: He-I- und He-II-Spektren zum Zerfall von Ethylen an Fe:
(1) aus /B4/ ; (2) (He-I, a: unbelegt; b: 100L ads. bei 300K) aus /M2/
(3) (He-II, wie (2)) aus /M2/.



Changes in the EDC for ethylene on Ni(100) as a function of increasing Temperature: (a) 115 K, (b) 150 K, (c) 170 K, (d) 210 K, (e) 273 K. He I, [110] azimuth.

(1) (aus /H4/)



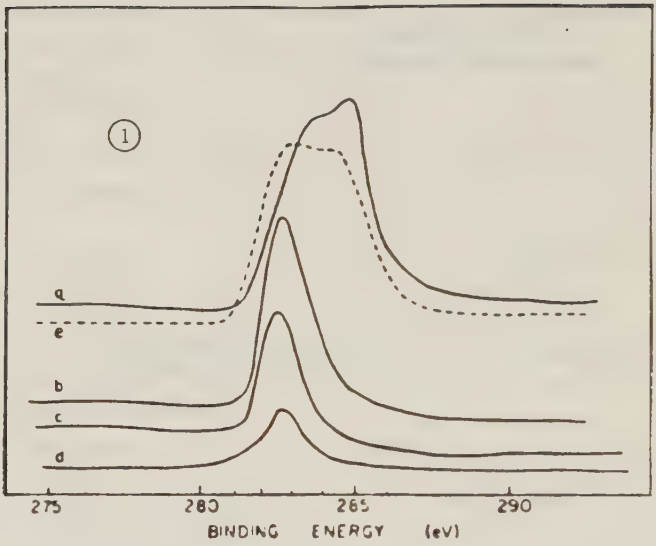
Difference in emission

$\Delta N(E)$ for chemisorbed ethylene (exposure of 1.2×10^{-6} Torr-seconds at $T \sim 100$ K and for dehydrogenated ethylene (obtained by warming to $T \sim 230$ K or with an initial exposure at $T \sim 300$ K).

(2) (aus /E2/)

Abb.5.23b: He-I-Spektren zum Zerfall des Ethylens an Ni.

(aus /H4/ und /E2/).



C(1s) XPS of ethylene adsorbed on Fe(100). (a) C_2H_4 adsorbed at 200 K, (b) heated to 400K, (c) heated to 600 K, (d) heated to 800 K, (e) C_2H_2 adsorbed at 200 K.

① aus /B9/.

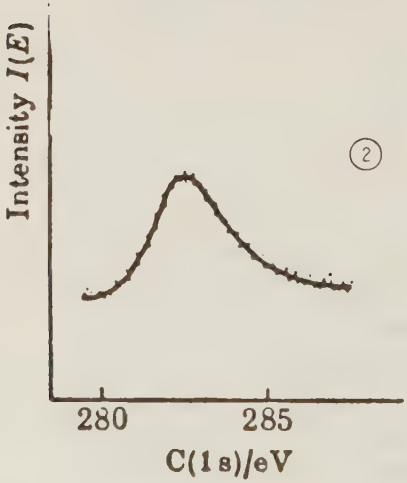


Abb.5.23c: C1s-XP-Spektren zum Zerfall von Ethylen.

②: Adsorption bei 300K an Fe(111) /M2/

weise dasselbe Spektrum wie Adsorption von C_2H_4 bei 300K (V2). Dies liegt daran, daß adsorbierte Ethylenmoleküle mit ihresgleichen und adsorbierten Zerfallsspezies weiterreagieren können, wenn sie in unmittelbarer Nähe ihres Adsorptionsplatzes solche vorfinden. Auch Inhibieren des Zerfalls (→ Desaktivierung der Oberfläche durch Zerfallsspezies) ist denkbar. Die Spezieszusammensetzung bei V1 dürfte daher von der anfänglichen Belegung abhängen. Identität der V1- und der V2-Ergebnisse wären am ehesten bei niedrigen Belegungen zu erwarten.

In diesem Sinne lassen sich die Horn'schen und Eastman'schen Spektren (5.23b) so verstehen, daß die Horn'schen Belegungen weit größer als die Eastman'schen waren. Bei Horn liegt neben dem gebildeten Acetylen noch unzerfallenes Ethylen vor, für welches die große Menge adsorbierter Zerfallsspezies desaktivierend wirkt.

Zusammenfassende Zerfallsschemata, aufgestellt mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie:

M. Brenk fand, daß sich Ethylen bei 273 K an Fe- und Ni-Filmen zersetzt. Da er nicht den Versuchsgang V1 durchführte, blieb unklar, bei welcher Temperatur das Ethylen zerfällt. Die mit der PES (Versuchsgang V1) gewonnenen ergänzenden Erkenntnisse sind in Tabelle 5.6 zusammengefaßt.

Es war nicht möglich zu den Fragen: Wird C_2H_4 gebildet? und: Bei welcher Temperatur beginnt das Brechen der C-C-Bindung? Stellung zu nehmen. Es konnten auch keine intermediären Zerfallsspezies isoliert und identifiziert werden. Der Grund dafür ist im wesentlichen das begrenzte Auflösungsvermögen der PES im besonderen Fall der Adsorption von Ethylen an Metallfilmen.

Beim Vergleich zwischen Ni- und Fe-Film fällt auf, daß der Ni-Film bei kleineren Belegungen reaktiver ist als der Fe-Film. Dies mag seine Ursache in der geringeren Kontamination der Ni-Filme haben, kann aber auch andere -unbekannte- Gründe haben.

Tabelle 5.6: PES-Ergebnisse zum Zerfall des Ethylens

Fe-Film		
77 K	molekulare Adsorption	UP
zwischen 155 K und 185 K	Beginn des Zerfalls: H-Abspaltung	UP
ab 210 K	C_{carb}-Abscheidung	UP, XP
Ni-Film		
77 K	Zerfall bei kleiner Belegung ? molekulare Adsorption bei $\theta = 1$	XP UP
130 K	Zerfall bei kleiner Belegung	UP
zwischen 158 K und 185 K	Beginn des Zerfalls auch bei $\theta = 1$	XP
ab 195 K	C_{carb}-Abscheidung	XP

6. ZUSAMMENFASSUNG

Mittels der Photoelektronenspektroskopie wurden die Adsorption und der Zerfall von Ethylen an Eisen- und Nickelfilmen untersucht. Bei Temperaturen zwischen 77 K und ca. 300 K wurden UP-Spektren (He II) und XP-Spektren (vom C1s-Signal des Kohlenstoffs im adsorbierten Ethylen) aufgenommen. Es wurde gefunden, daß bei 77 K das Ethylen an Fe-Filmen molekular adsorbiert. Dasselbe gilt auch für Adsorption an Nickelfilmen. Einschränkend muß jedoch bemerkt werden, daß das XP-C1s-Spektrum bei niedrigen Belegungen (an Ni) selbst bei 77 K einen Zerfall vermuten läßt. Bei Adsorption einer Monolage und darauffolgendem Hochheizen beginnt der Zerfall an Fe- und an Ni-Filmen unter 185 K, jedoch über 158 K. Es konnte nicht festgestellt werden, ob Dehydrierung eher geschieht als das Brechen der C-C-Bindung. Es konnten auch keine Zerfallsspezies isoliert und identifiziert werden außer Wasserstoff und karbidischem Kohlenstoff, insbesondere nicht Acetylen, weil man durch das Erreichen der Grenzen des an diesem Spektrometer experimentell Möglichen eingeschränkt ist.

Es wurde eine neuartige Aufdampfquelle konstruiert und zur Verwendung gebracht, mit der wesentlich geringer kontaminierte Filme erhalten werden, als dies mit der früher verwendeten Aufdampfquelle aus Glas der Fall war.

Die gewonnenen Erfahrungen im Umgang mit dem Spektrometer wurden im experimentellen Teil dieser Arbeit schriftlich niedergelegt.

7. A U S B L I C K

Diese Arbeit steht in der Tradition: experimentell baut sie auf dem auf, was Ertel und Brenk geschaffen haben; von der Themenstellung her reiht sie sich ein in eine Vielzahl von Untersuchungen, deren gedanklicher Mittelpunkt das Verstehen der heterogenen Katalyse (insbesondere der Vorgänge bei der Kohlenwasserstoffsyntnese nach Fischer und Tropsch) ist. Ihrerseits soll sie weiterführen bis an den Stand von Experimentiertechnik und Theorie zur Jahreswende 1985/ 1986. Darum werden im Ausblick weitere Erfahrungen und Einsichten präsentiert. Sie sind z.T. von solcher Art, daß ihre Darstellung in den vorhergehenden Kapiteln deplaziert wäre, oder sie erst im Gesamtzusammenhang verständlich werden.

Es haben sich im meßtechnischen und im präparativen Bereich Problemkreise und Gesichtspunkte allgemeinerer Art herauskristallisiert, die angesprochen werden müssen, wobei Vorschläge zur Verbesserung bzw. zum besseren Verstehen gemacht werden. Bei der Interpretation wurden Grenzen der Aussagefähigkeit der Spektren sichtbar, Um hier zu hohen Erwartungen vorzubeugen, soll darauf eingegangen werden. Den Schluß machen Gedanken allgemeinerer Art,

a) zu Zerfall und Reaktion,
b) inwieweit sich die Aussagen der Methoden UPS, XPS, HREELS sowie die an Glasapparaturen durchgeführten Methoden IRS und TPRS ergänzen können,
c) zu zukünftigen Einsatzmöglichkeiten des Photoelektronenspektrometers.

Das Signal-Rausch-Verhältnis erscheint durchaus verbesserbar. Dieses könnte einerseits durch Maßnahmen wie Spektrenakkumulation, d.h. längere Meßzeiten, erreicht werden. Da wegen der Gefahr von Kontamination durch das Restgas nicht beliebig lange gemessen werden kann, heißt das, daß z.B. bei einer Spektrenreihe zum Zerfall weniger

Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen werden können. Man muß u.U. das System zuerst einmal "anmessen" und dann in einem zweiten Versuch bei den Temperaturen, welche einem als "interessant" erscheinen, Spektrenakkumulation durchführen. Das Rauschen vermindert sich um den Faktor $1/\sqrt{n}$, wobei n die Anzahl der akkumulierten Spektren ist. Spektrenakkumulation ist einer langsamen Messung mit großer Zeitkonstante vorzuziehen, weil in letzterem Fall nur das hochfrequente, nicht aber sehr niederfrequentes Rauschen (z.B. abklingende Einstreuungen) weggemittelt wird.

Das Signal-Rausch-Verhältnis hängt sehr stark von Qualität und Alter des Channeltrons ab. Nach Beendigung des experimentellen Teils dieser Arbeit wurde ein neuwertiges Channeltron eingebaut. Dieses verstärkte nicht nur wesentlich besser, sondern zeigte auch geringeres Rauschen. Das Channeltron altert, wenn es hohen Temperaturen ausgesetzt wird, z.B. beim Ausheizen. Daher ist es ratsam, bei kontinuierlichem Betrieb das Channeltron nach einer gewissen Zeit auszuwechseln (z.B. jährlich).

Im Anhang sind die Umbauten beschrieben, die vorgenommen wurden, um die Augerspektroskopie in die PES-Maschine zu integrieren. Das hierbei eingebaute sog. Brückenstück ist eine unglückliche Lösung, weil hierdurch eine Beeinträchtigung der He-I-Spektroskopie (siehe Anhang: UP-"Geist") erfolgt. Außerdem muß die Probe zum Belegen mit Gas aus diesem Brückenstück herausgezogen werden. Das Wieder-Zurück-Positionieren in Meßstellung erfordert Kontrolle mit einem Ohmmeter, weswegen letztendlich die Verwendung beglaster Probenträger aufgegeben wurde /E1/. All diesen Nachteilen steht der Vorteil gegenüber, Augerspektroskopie betreiben zu können. Es ist jedoch wegen Justierungsschwierigkeiten keine verläßliche quantitative Augerspektroskopie möglich und auch kein HREELS (siehe Ka. 2.5). Zum Nachweis von Kontaminationen eignet sich XPS (ESCA) genausogut wie die Augerspektroskopie (siehe z.B. /S1/). Aus all diesen Gründen erscheint es

angebracht, die ursprüngliche PES-Anordnung und -Beschaltung wieder herzustellen und auf die Augerspektroskopie an diesem Gerät zu verzichten.

Obwohl die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Aufdampfquelle einen großen Fortschritt gegenüber der alten Konstruktion bedeutet, sind Weiterentwicklungen denkbar, um kontaminationsfreie Filme zu erhalten und um das Aufdampfen kontrollieren zu können. Bei der jetzigen Konstruktion ließe sich durch kürzere Aufdampfwendeln eine Verringerung der abzuführenden Wärme erreichen. Da so gleichzeitig weniger Metall abdampft, müßte die Wendeltemperatur erhöht werden, was die Gefahr vorzeitigen Durchschmelzens erhöht. Versuche, einen Kompromiß zu finden, lassen sich zeitlich nur dann begrenzen, wenn ein Aufdampfmonitor zum Messen der Filmdepositionsgeschwindigkeit zur Verfügung steht. Als solcher eignet sich neben der Schwingquarzanordnung wie sie von /H3/ verwendet wurde, auch eine Widerstandsmessung des gleichzeitig auf einem entfernt angebrachten Glas- oder Keramikplättchens sich niederschlagenden Films.

Wenn die beobachtete Kontamination auf CO, welches aus der Aufdampfwendel selbst kommt, zurückzuführen ist, wäre zu prüfen, ob eine Vorbehandlung (Reduzieren in H_2 in Glasapparatur) weiterhilft.

Die Interpretation der Spektren wurde nicht nur durch das Rauschen erschwert. Das eigentliche Problem -sowohl bei XPS als auch bei UPS- sind die großen Peakbreiten und die geringen Lageunterschiede verschiedener Spezies sowie das gleichzeitige Vorliegen verschiedener Spezies. Eine Dekonvolution der Spektren ist nicht möglich, weil man gar keine Anhaltspunkte hat. Die Aussagefähigkeit der PES zu Adsorption und Zerfall des Ethylens an Eisen- und Nickelfilmen beschränkt sich auf folgendes:

Aus den UP-Spektren kann man ersehen, ob molekulare oder dissoziative Adsorption stattgefunden hat. Einzelne Zerfallsspezies sind nicht aufzulösen.

Bei den XP-Spektren ist ein Verschieben um ca. 0,7 eV

beim Zerfallen festzustellen. Die neue Lage des Peaks entspricht der von karbidischem Kohlenstoff. Unter Verwendung des in Kap. 3 besprochenen Normierungsverfahrens läßt sich die Abnahme des C1s-Signals beim Hochheizen bestimmen. So gewinnt man ein Maß für die Menge an Kohlenstoff, welcher durch Desorption von Ethylen oder das Bilden desorbierender Reaktionsprodukte von der Probenoberfläche verschwindet.

Die Leistungsfähigkeit des Gerätes läßt sich nicht mehr wesentlich steigern. Die minimale Peakbreite bei XPS wäre etwa 1 eV (Verwendung von MgK_{α} und der Paßenergie 5 eV). Um nur dasselbe Signal-Rausch-Verhältnis wie bei den in dieser Arbeit erhaltenen Spektren zu bekommen, wären etwa fünfzig-mal längere Meßzeiten nötig. Für die UP-Spektren bei niedrigen Belegungen gilt es genauso, daß man an die Grenzen des Machbaren kommt, will man gute Auflösung und geringes Rauschen in den Spektren erreichen.

Insofern muß man erkennen, daß sich das System Ethylen an Fe bzw. Ni einer so detaillierten Untersuchung entzieht, wie das beispielsweise mit dem System NH_3/ W(110) /G3/ möglich ist.

Bei der Auseinandersetzung mit der Literatur kristallisieren sich einige wichtige Fragen heraus, welche den Zerfall und die Bildung von Reaktionsprodukten betreffen. Diese Fragen konnten nicht beantwortet werden, aber ihre Beantwortung scheint wichtig für das Verstehen dessen, was an der Filmoberfläche geschieht.

Der erste Fragenkomplex hat den Versuchsverlauf in Metallapparaturen zum Mittelpunkt. Ein Blick auf Tabelle 5.4 zeigt, daß die Ergebnisse verschiedener Autoren im Detail nicht diesselben sind. Angegebene Zerfallstemperaturen z.B. unterscheiden sich stark, dasselbe gilt für die Geschwindigkeit des Zerfalls.

Will man diese Diskrepanzen nicht einfach nur mit unterschiedlicher Aktivität von unterschiedlichen Kristallflächen erklären, muß man andere Gründe suchen.

In den Metallapparaturen wird meist der Versuchsgang V1 mit hoher Anfangsbedeckung beschritten, um deutliche Spektren zu bekommen. Wie M. Brenk am Beispiel der Zersetzung von C_2H_4 an einem Eisenfilm bei der Temperatur 273 K gezeigt hat /B3/, hängen sowohl die Bildungsgeschwindigkeit als auch die Art der gebildeten Hydrierungsprodukte sehr stark von der Belegung ab. Dies kann als Hinweis darauf aufgefaßt werden, daß bei hoher Belegung vermehrt Reaktion zwischen adsorbierten Spezies auftritt, wogegen bei niedriger Belegung nur Zerfall einzelner adsorbierter Moleküle zu beobachten ist. Folge dieser unterschiedlichen Versuchsverläufe wären unterschiedliche Spektren, weil die Spezieszusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur unterschiedlich ist.

Auch die Aufheizgeschwindigkeit sowie Wechselwirkung mit der Meßsonde, z.B. HREELS, können die experimentellen Ergebnisse beeinflussen.

Der eben geschilderten Betrachtungsweise liegt die Vorstellung einer eingeschränkten Beweglichkeit adsorbierter Spezies zugrunde.

Der zweite Fragenkomplex beschäftigt sich mit der gegenseitigen Ergänzungsfähigkeit der Aussagen, die mit XPS, UPS, HREELS auf der einen Seite und den an der Glasapparatur durchgeführten TPRS und IRS erhalten werden können. Während erstere die adsorbierten Zerfallsspezies untersuchen, weisen letztere desorbierende Reaktionsprodukte nach, welche sich aus Zerfallsspezies bilden. Da aber die Menge der Reaktionsprodukte offenbar gering ist gegenüber der Menge der Zerfallsspezies (siehe 5.3a.8) und man vom Vorliegen mehrerer Zerfallsspezies ausgehen muß, stellt sich die Frage, ob die Reaktionsprodukte aus der am meisten an der Oberfläche vorhandenen Spezies gebildet werden oder u.U. aus einer "Minoritäts"-Spezies. XP-, UP- und HREEL-Spektren zeigen natürlich primär die "Majoritäts"-Spezies.

Möglicherweise kommt der Messung von Reaktionswärmern die entscheidende Vermittlerrolle zu.

Zukünftige Einsatzmöglichkeiten des Gerätes.
Das PES Gerät ist etwas mehr als zehn Jahre alt. In dieser Zeit hat sich die PES stürmisch weiterentwickelt. Das gilt besonders für den UPS-Bereich. ARUPS mit polarisierter Synchrotronstrahlung, wie es z.B. an der Anlage BESSY in Berlin möglich ist, läßt sichere Aussagen zu Lage und Konformation eines adsorbierten Moleküls (am Einkristall) zu. Zum heutigen Stand siehe /M3/, /P1/ und dort zitierte Literatur.

M.E. besitzt das Gerät vor allem ein Potential als XPS- und XAES-Maschine zum Untersuchen des Zerfalls adsorbierter Moleküle. Als vorbildliches Beispiel sei hier die Arbeit von /G3/* genannt. Es ist allerdings wichtig, Systeme zu untersuchen, welche wenig Spezies bilden und relativ große Verschiebungen aufweisen. Das Verständnis des Augerprozesses nimmt zu. Damit rückt die Moglichkeit zeitlich näher, die bei XPS beobachteten Augerpeaks auszuwerten. In diesem Zusammenhang siehe /P1/. UPS kann vor allem dazu herangezogen werden, zu entscheiden, ob molekulare oder dissoziative Adsorption vorliegt.

Diese Untersuchungen sollten von TPRS an einer Glasapparatur begleitet sein.

Schließlich besitzt das Gerät in seiner Flexibilitat einen großen Vorteil. In kurzer Zeit können neue Proben eingebaut werden. Man ist nicht durch Meßzeiten eingeengt wie z.B. an Großforschungseinrichtungen.

* : (NH_3 an Wo(110);XPS).

8. LITERATURVERZEICHNIS

A 1 Advances in Catalysis Vol. 26, Academic Press, New York (1977)

B 1 C.R. Brundle, M.W. Roberts, D. Latham und K. Yates, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 3, 241 (1974)

B 2 D. Briggs (ed.), Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Heyden, London (1977)

B 3 M. Brenk, Dissertation, Universität Erlangen (1982)

B 4 C. Brucker und T.N. Rhodin, J. Catal. 47, 214 (1977)

B 5 H.P. Bonzel und H.J. Krebs, Surf. Sci. 91, 499 (1980)

B 6 C.R. Brundle, IBM J. Res. Dev. 22, 235 (1978)

B 7 J.B. Benziger und R.J. Madix, Surf. Sci. 94, 119 (1980)

B 8 M. Brenk, Diplomarbeit, Universität Erlangen (1978)

B 9 J.B. Benziger und R.J. Madix, J. Catal. 65, 49 (1980)

B 10 D. Borgmann, H. Behner, M. Pirner und G. Wedler, Langmuir, im Druck

B 11 F. Matossi, Bergmann-Schäfer/ Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. 3: Optik, de Gruyter, Berlin (1966)

B 12 G. Broden, G. Grafner und H.P. Bonzel, Appl. Phys. 13, 333 (1977)

B 13 F. Boszo, G. Ertl, M. Grunze und H.P. Bonzel, Appl. Surf. Sci. 1, 103 (1977)

B 14 G.Bieri und L.Asbrink, Data Bank Part I, Hydrocarbons. 30,4nm (He-II) PES of Organic Molecules, in: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 20, 149 (1980)

C 1 J. Chatt und L.A. Duncanson, J. Chem. Soc. 2939 (1953)

C 2 F.A. Cotton und G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4. Auflage, S. 81, Wiley, New York (1980)

D 1 J.E. Demuth, Surf. Sci. 76, L 603 (1978)

D 2 M.J.S. Dewar, Bull. Soc. Chim. 18, C 71 (1951)

D 3 J.E. Demuth, Surf. Sci. 84, 315 (1979)

D 4 J.E. Demuth, Surf. Sci. 69, 365 (1977)

D 5 J.E. Demuth, IBM J. Res. Develop. 22, 265 (1978)

D 6 J.E. Demuth, Surf. Sci. 80, 367 (1979)

E 1 J. Ertel, Dissertation, Universität Erlangen (1978)

E 2 D.E. Eastman und J.E. Demuth, Proc. 2nd Internl. Conf. on Solid Surfaces, 1974
Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 2 (1974)

E 3 W. Erley, A.M. Baro und H. Ibach, Surf. Sci. 120, 273 (1982)

F 1 T.E. Felter und W.H. Weinberg, Surf. Sci. 103, 265 (1981)

F 2 R.P. Furstenau und M.A. Langell, Surf. Sci. 159, 108 (1985)

F 3 J.H. Fock, Dissertation, Universität Hamburg (1983)

G 1 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Springer, Berlin (1975)

G 2 P. Geurts, W. Ravenek und Ad Van Der Avoird, Surf. Sci. 103, 431 (1981)

G 3 M. Grunze, C.R. Brundle und D. Tomanek, Vorabdruck einer Veröffentlichung in ?, institutseigene Bibliothek Nr. 15815

H 1 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 64th Edition, CRC Press, Boca Raton (1983)

H 2 P.J. Hiett, F. Flores, P.J. Grout, N.H. March, A. Martin-Rodero und G. Senatore, Surf. Sci. 140, 400 (1984)

H 3 B. Hofmann, Dissertation, Universität Erlangen (1985)

H 4 K. Horn, A.M. Bradshaw und K. Jacobi, J. Vac. Sci. Technol. 15(2), 575 (1978)

I 1 H. Ibach und S. Lehwald, J. Vac. Sci. Technol. 15, 407 (1978)

I 2 H. Ibach, H. Hopster und B. Sexton, Appl. Surf. Sci. 155, 480 (1985)

K 1 R.D. Kelley, R.R. Cavanagh, J.J. Rush und T.E. Madey, Surf. Sci. 155, 480 (1985)

L 1 M. Lang, Universität Erlangen, private Mitteilung

L 2 S. Lehwald und H. Ibach, Surf. Sci. 89, 425 (1979)

M 1 Manual zum Spektrometer

M 2 R. Mason und M. Textor, Proc. R. Lond. A. 356, 47 (1977)

M 3 R.P. Messmer, Surf. Sci. 158, 40 (1985)

M 4 R.P. Messmer, in The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis, Eds. E. Drauglis und R.I. Jaffee (Plenum, New York, 1975), S. 261

P 1 E.W. Plummer, C.T. Chen, W.K. Ford, W. Eberhardt, R.P. Messmer und H.J. Freund, Surf. Sci. 158, 58 (1985)

P 2 M. Pirner, Universität Erlangen, priv. Mitteilung (neuere Messungen)

R 1 T.N. Rhodin und G. Ertl (ed.), The Nature of the Surface Chemical Bond, North-Holland, Amsterdam (1979)

R 2 Z. Rappoport, CRC Handbook of tables for Organic Compound Identification, CRC Press, Boca Raton (1967)

S 1 D. Briggs und M.P. Seak (ed.), Practical Surface Analysis, Wiley Chichester (1983)

S 2 U. Seip, M.-C. Tsai, J. Küppers und G. Ertl, Surf. Sci. 147, 65 (1984)

S 3 F. Steinbach, J. Kiss und R. Krall, Surf. Sci. 157, 401 (1985)

S 4 J.A. Stroscio, S.R. Bare und W. Ho, Surf. Sci. 148, 499 (1984)

S 5 W. Spieß, Dissertation, Universität Erlangen (1984)

S 6 W.M.H. Sachtler, Chem.-Ing.-Tech. 54 Nr. 10, 901 (1982)

T 1 F.C. Tompkins, Chemisorption of Gases on Metals, Academic Press, London (1978)

T 2 M. Textor, I.D. Gay und R. Mason, Proc. R. Soc. (London) A 356, 37 (1077)

T 3 T.D. Thomas, J. Chem. Phy. 52, 1373 (1970)

T 4 D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker und C.R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley, London (1970)

W 1 Prof. Dr. G. Wedler, Universität Erlangen, private Mitteilung

W 2 G. Wedler, Chemisorption: An Experimental Approach, Butterworths, London (1976)

Y 1 K. Yoshida und G.A. Somorjai, Surf. Sci. 75, 46 (1978)

Y 2 K.Y. Yu, W.E. Spicer, I. Lindau, P. Pianetta und S.F. Lin, Surf. Sci. 57, 157 (1976)

9. ANHANG

UP-"Geist":

In Abb. 9.1 sind die He-I-Spektren des unbelegten und des maximal mit Ethylen belegten Nickelfilms aus Abb. 5.8 wiedergegeben. Die durch das Belegen bewirkte Austrittspotentialänderung $\Delta\Phi$ von (betragsmäßig) etwa 0,9 eV /E2/ sollte sich in einer gleichgroßen Verschiebung der linken Anstiegskante des Spektrums bemerkbar machen; siehe /B2/.

Ein solches Verhalten konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Der Vergleich des He-I-Spektrums eines unbelegten Eisenfilms (Abb. 5.3) mit dem (hier nicht abgebildeten) He-I-Spektrum einer Fe(110)-Einkristallfläche, welches von W. Spieß /S5/ mittels eines Retarding-Field-Analysators im $\Delta E/E$ = const - Modus aufgenommen wurde, zeigte, daß die niederenergetische vermeintliche Sekundärelektronenflanke bei den hier erhaltenen He-I-Spektren ungewöhnlich hoch ist. Dies wurde jedoch auf die $1/E_{kin}$-Transmissionscharakteristik des Hemisphären-Analysators beim ΔE = const - Modus geschoben, siehe Kap. 2.5.4. Dies um so mehr, als ja tatsächlich mit steigender Belegung die niederenergetische Flanke stark anwächst, siehe Abb. 5.3 und 5.8.

Unregelmäßigkeiten der Flanke konnten durch das Erreichen der Übersteuerungsgrenze des Channeltrons erklärt werden. Die He-I-Spektren wurden mit der Paßenergie 5 eV (der kleinsten Paßenergie) und dem Zählbereich $3 \cdot 10^5\ s^{-1}$ (dem höchsten Bereich) registriert. Bei Intensitätserhöhung durch Wählen der Paßenergie 10 eV kommt es sofort zum Übersteuern.

Erst die Tatsache, daß keine $\Delta\Phi$-Verschiebung festgestellt werden konnte, weckte den Verdacht auf ein Artefakt. Dieser erhärtete sich während der Diskussion. "Geist" und wahres Spektrum konnten schließlich durch Anlegen

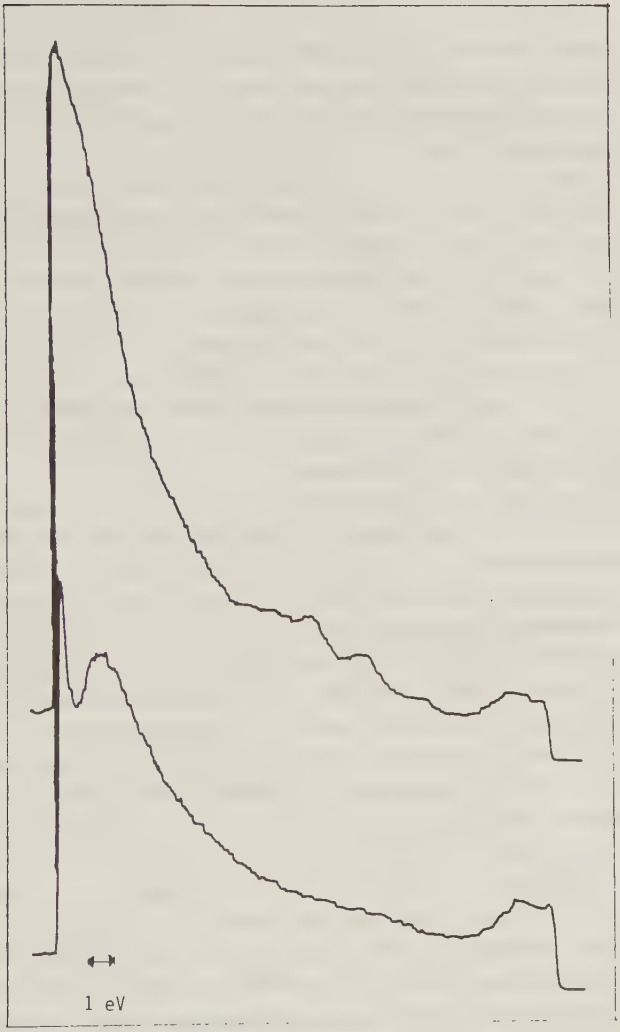


Abb.9.1: He-I-Spektren eines unbelegten und eines maximal mit Ethylen belegten Ni-Films (aus Abb.5.8).

einer Spannung zwischen Brückenstück und Probe gegeneinander verschoben werden, womit der Beweis erbracht war, die vermeintliche Sekundärelektronenflanke sei ein sogenannter "Geist".

Wie in Abb. 9.2 angedeutet, läßt sich dieser "Geist" als Überlagerung zweier Photoelektronenspektren verstehen. Einerseits das erwartete Spektrum der Probe. Andererseits das "Spektrum" des Brückenstücks, welches dadurch entsteht, daß reflektierte und gestreute He-Strahlung Photoelektronen im Brückenstück freisetzt.

In der Abb. 2.9, der elektrischen Beschaltung, ist zu sehen, daß Brückenstück wie Probe auf demselben Potential liegen. Ihre Fermikanten erscheinen daher bei genau der gleichen E_{kin}-Anzeige.

Legt man nun eine Spannung (ca. 4 - 12 V) zwischen Brückenstück und Probe, so kann man die beiden Spektren gegeneinander verschieben. Im Prinzip sollte damit das Problem des "Geistes" behoben sein, da er zu höheren kinetischen Energien sehr rasch abfällt. Die Praxis muß aber erst zeigen, ob dieses Verfahren auch praktikabel ist. Beim Untersuchen des Zerfalls adsorbierter Gase, also beim Hochheizen, dehnt sich der Manipulatorstab aus, ändert seine Lage etwas und es kann unerwarteterweise zum Kontaktieren von Probe und Brückenstück kommen, wodurch das gerade aufgenommen werdende Spektrum zerstört wird.

Schließlich bedeutet diese Spannung ein Abziehen von Photoelektronen von dem Analysator, da sie vom Brückenstück angezogen werden. Ob dies nur eine Intensitätsminderung oder auch eine Distortion des Spektrums bewirkt, müßte anhand einer Eichsubstanz, z.B. frisch aufgedampftem Gold, nachgeprüft werden.

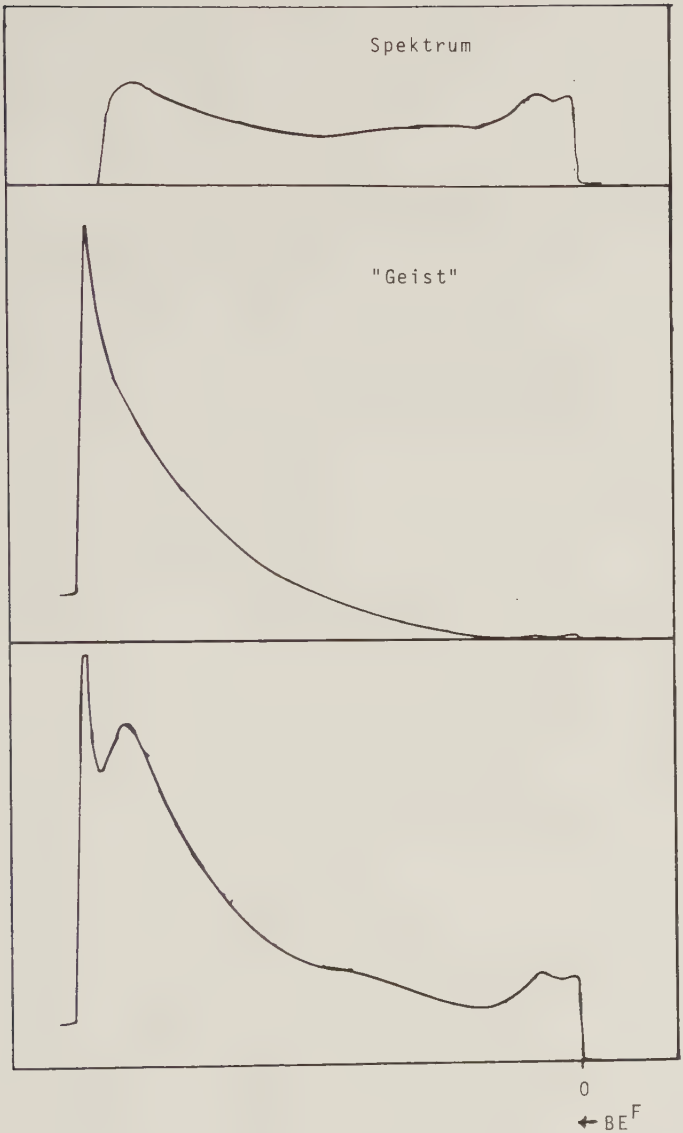


Abb.9.2:Schematische Darstellung der Überlagerung von "Geist" und Spektrum.

L E B E N S L A U F

Name:	Klaus Ulrich Ruschhaupt
Geburtstag und -ort:	14. April 1953 , Nürnberg
Glaubensbekenntnis:	evangelisch
Eltern:	Hans Ruschhaupt und Ehefrau Irmgard, geb. Koch
Beruf des Vaters:	kaufm. Angestellter
Familienstand:	ledig
Schulbildung:	Besuch der Volksschule in Erlangen von 1959 - 1963
	Besuch des Ohm-Gymnasiums (mat.-nat.) in Erlangen von 1963 - 1972
	Abiturprüfung im Juni 1972
Studium:	Immatrikulation im Fach Physik im WS 1972/73 an der Universität Erlangen
	Diplom-Vorprüfung im Dezember 1974
	WS 1975/76 bis WS 1980/81 an der Universität Köln
	Diplomprüfung im Oktober 1977
	Abschluß der Diplomarbeit am 13. Februar 1981
	Seit Dezember 1981 wiss. Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie II in Erlangen

Offsetdruck · Fotodruck · Hogl · Hauptstraße 109 · 8520 Erlangen · Tel. 09131/22990